

**COATING COMPOSITION FOR THE PRODUCTION OF INSULATING THIN FILMS****Publication number:** WO0174957**Publication date:** 2001-10-11**Inventor:** HANAHATA HIROYUKI (JP); ARAKI TORU (JP);  
NAKAMURA MIKIHICO (JP)**Applicant:** ASAHI CHEMICAL IND (JP); HANAHATA HIROYUKI  
(JP); ARAKI TORU (JP); NAKAMURA MIKIHICO (JP)**Classification:****- international:** *C09D5/25; C09D183/04; C09D183/14; H01L21/312;  
H01L21/316; C09D5/25; C09D183/04; C09D183/14;  
H01L21/02; (IPC1-7): C09D183/02; C01B33/12;  
C09D5/25; C09D183/04; C09D183/14; H01L21/312;  
H01L21/316; H01L21/76***- European:** C09D183/04; C09D183/14; H01L21/312B;  
H01L21/312B2; H01L21/316**Application number:** WO2001JP02932 20010404**Priority number(s):** JP20000102447 20000404**Also published as:**US6787191 (B2)  
US2003099844 (A1)  
CN1227311C (C)**Cited documents:**JP10158011  
WO9903926  
JP9183948  
JP11035313**Report a data error here****Abstract of WO0174957**

A coating composition for the production of insulating thin films which comprises (A) a silica precursor containing at least one member selected from the group consisting of alkoxysilanes and hydrolyzates thereof, (B) at least one organic polymer, (C) water, (D) at least one alcohol, and, if necessary, (E) an organic solvent for a mixture of the components (A), (B), (C) and (D), characterized in that the water/precursor (C/A) weight ratio (WR) satisfies the relationship:  $0.01 < WR < 10$ , that the weight of water (C) is greater than that of the alcohol (D), and that when the polymer (B) is insoluble in a mixture of water (C) with the alcohol (D), the composition comprises all of the components (A) to (E).

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 10 月 11 日 (11.10.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/74957 A1

(51) 国際特許分類: C09D 183/02, 183/04, 183/14, 5/25, C01B 33/12, H01L 21/76, 21/316, 21/312

(74) 代理人: 吉岡正志, 外(YOSHIOKA, Masashi et al.); 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目3番5号 赤坂アピタシオンビル3階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/02932

(22) 国際出願日: 2001 年 4 月 4 日 (04.04.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2000-102447 2000 年 4 月 4 日 (04.04.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 花畑博之 (HANA-HATA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒420-0825 静岡県静岡市瓦場町50-305 Shizuoka (JP). 荒木 徹 (ARAKI, Toru) [JP/JP]; 〒416-0933 静岡県富士市中丸140-1 Shizuoka (JP). 中村三樹彦 (NAKAMURA, Mikihiko) [JP/JP]; 〒417-0001 静岡県富士市今泉3669-47 Shizuoka (JP).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 01/74957 A1

(54) Title: COATING COMPOSITION FOR THE PRODUCTION OF INSULATING THIN FILMS

(54) 発明の名称: 絶縁薄膜製造用の塗布組成物

(57) Abstract: A coating composition for the production of insulating thin films which comprises (A) a silica precursor containing at least one member selected from the group consisting of alkoxysilanes and hydrolyzates thereof, (B) at least one organic polymer, (C) water, (D) at least one alcohol, and, if necessary, (E) an organic solvent for a mixture of the components (A), (B), (C) and (D), characterized in that the water/precursor (C/A) weight ratio (WR) satisfies the relationship:  $0.01 < WR < 10$ , that the weight of water (C) is greater than that of the alcohol (D), and that when the polymer (B) is insoluble in a mixture of water (C) with the alcohol (D), the composition comprises all of the components (A) to (E).

[続葉有]



## (57) 要約:

(A) アルコキシシラン及びその加水分解物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物を含むシリカ前駆体;

(B) 少なくとも1つの有機ポリマー;

(C) 水; 及び

(D) 少なくとも1つのアルコール; 及び、場合によって

は、

(E) 該成分 (A)、(B)、(C) 及び (D) の混合物の有機溶媒

を包含してなる絶縁性薄膜製造用塗布組成物であって、

該水 (C) の該シリカ前駆体 (A) に対する重量比 (WR) が式  $0.01 < WR < 10$  を満足し、該水 (C) の重量が該アルコール (D) の重量より大きく、

該有機ポリマー (B) が該水 (C) と該アルコール (D)

との混合物に不溶の場合には該塗布組成物は成分 (A) ~ (E) のすべてを包含する

ことを特徴とする組成物が開示される。

## 明 細 書

## 絶縁薄膜製造用の塗布組成物

## 技術分野

本発明は、絶縁薄膜製造用の塗布組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、シリカ前駆体と有機ポリマーとを含み、かつ、水およびアルコールをそれぞれ特定量含み、場合によってはさらに有機溶媒を含んでなる絶縁薄膜製造用の塗布組成物に関する。本発明はまた、該塗布組成物から得られるシリカ／有機ポリマー複合体薄膜またはそれから有機ポリマーを除去して得られる多孔性シリカ薄膜、該薄膜を1つの絶縁層として用いた多層配線構造体、及び該多層配線構造体を包含してなる半導体素子に関する。本発明はさらに、該薄膜の製造方法にも関する。

本発明のシリカ／有機ポリマー複合体薄膜及び多孔性シリカ薄膜は、機械的強度が改善され、絶縁性であって誘電率が低く、表面の平滑性にも優れている。したがって、本発明のシリカ／有機ポリマー複合体薄膜及び多孔性シリカ薄膜を用いて、優れた多層配線構造体、半導体素子などを提供することができる。

## 従来技術



従来、LSIなどの半導体素子の多層配線構造体に用いる絶縁薄膜の素材としては、加工性、耐熱性に優れた緻密なシリカが一般的に用いられてきた。

近年、LSIなどの半導体素子の配線密度は高密度化の一途をたどっており、これに伴って基板上の隣接する配線間の距離が小さくなっている。その結果、絶縁体を挟んで隣接する配線がコンデンサーとして機能し得るようになる。この場合、絶縁体の誘電率が高いときにはこのコンデンサーの静電容量が増大し、その結果配線を通じて伝達される電気信号の遅延が顕著となるという問題を生ずる。したがって、多層配線構造体用の絶縁薄膜の素材としては、誘電率のより低い物質を用いることが望ましい。

誘電率のより低い物質として、多孔性のシリカが注目されている。多孔性のシリカは、誘電率が1である空気との複合体であるため、誘電率をシリカ自身の4.0～4.5よりも大幅に低下させることができ、しかも緻密なシリカと同等の加工性、耐熱性をもつために、絶縁薄膜の素材として注目されている。

多孔性のシリカの代表例としてシリカキセロゲルやシリカエアロゲルを挙げることができる。これらは、ゾルーゲル反応により製造される。ここで、ゾルーゲル反応とは、粒子が液体に分散したコロイド状のもの（ゾル）を中間体として固体状のゲルに変化させる反応である。

アルコキシシラン化合物を原料としてゾルーゲル反応を行ってゲルを製造する場合を例にとって説明すると、アルコキシシラン化合物の加水分解および脱水縮合反応によって得られる架橋構造体の粒子が溶媒に分散したものがゾルであり、さらに粒子が加水分解及び脱水縮合反応を行って溶媒を含んだ固体ネットワークを形成した状態がゲルである。ゲルから溶媒を、超臨界状態にせず除去すると、シリカキセロゲルが得られる。また、ゲルから溶媒を超臨界状態にして除去すると、シリカエアロゲルが得られる。

シリカエアロゲルの場合は溶媒を超臨界状態にして除去するので、シリカエアロゲルの製造には長時間を要するだけでなく非常に煩雑な工程と特別な装置とを必要とする。したがって、シリカエアロゲル薄膜を含む絶縁層の製造工程を現行の半導体素子製造プロセスに導入することは、事実上不可能である。

シリカキセロゲル薄膜については、その形成方法を開示した例がいくつか知られている。たとえば、日本国特開平07-257918号に開示された方法では、ゾルであるシリカ前駆体の塗布液を調製し、引き続きスプレーコーティング、浸漬コーティングまたはスピニングにより塗布液を基板上に塗布し、厚さが数ミクロン以下の薄膜を形成する。そして、この薄膜をゲル化してシリカとした後、乾燥すると、シリカキセロゲル薄膜が得られる。

米国特許第 5, 8 0 7, 6 0 7 号および米国特許第 5, 9 0 0, 8 7 9 号にもシリカキセロゲル薄膜の形成方法が開示されている。これらの方法では、ゾルであるシリカ前駆体の塗布液を調製するときにグリセロールなどの特定の溶媒を用いることによって、その後のゲル化や溶媒除去を経て得られるシリカキセロゲルの孔径および孔径分布を制御し、それによってシリカキセロゲルの機械的強度を向上させようとしている。しかし、これらの方法では、溶媒として低沸点溶媒を用いているために、孔が形成される時の溶媒の除去が急激に起こり、それによって発生した毛細管力に対して、孔を取り巻く壁部分が追従できず、その結果孔の収縮が生ずる。そのため、孔がつぶれたり、孔のまわりにミクロクラックが発生したりする。したがって、ここに外的応力がかかると、ここが応力の集中点として働くため、シリカキセロゲルの機械的強度は不十分となる。

上記の方法において溶媒の除去速度を極端に遅くすることは可能である。しかし、溶媒の除去速度を極端に遅くすればシリカキセロゲルを得るのに多大の時間を要することになるから、生産性が低下してしまう。

そこで、低沸点溶媒の代わりに有機ポリマーを用いて多孔性シリカの薄膜を製造することが試みられている。有機ポリマーを使うと、得られる多孔性シリカ薄膜の機械的強度が改善される。また、溶媒揮発速度や雰囲気を厳密に制御する必

要がないなどの利点もある。

たとえば、日本国特開平4-285081号には、アルコキシシランのゾルーゲル反応を特定の有機ポリマーを共存させて行い、一旦、シリカ／有機ポリマー複合体を製造し、その後で有機ポリマーを除去して、均一な孔径を有する多孔性シリカの薄膜を得る方法が開示されている。

日本国特開平5-85762号やW. O. 99/03926にも、アルコキシシランと有機ポリマーと含む組成物から、誘電率が極めて低く、均一細孔および良好な孔径分布を持った多孔性シリカの薄膜を得ようとする方法が開示されている。

しかし、上記の方法で形成された多孔性シリカ薄膜は、機械的強度は改善され、誘電率も低い、表面の平滑性（均一性）に問題がある。

上記の方法で形成された多孔性シリカ薄膜の表面の平滑性は、塗布液中のアルコキシシラン、有機ポリマーおよび溶媒のそれぞれの種類や組成比、塗布条件（スピンコート法によって塗布する場合は、コーターカップの回転数、温度、気流の流れ方などの条件）などによって決まる。通常、上記の方法で形成された多孔性シリカの薄膜は、表面の平滑性に劣るのである。

一般に、絶縁薄膜の表面の平滑性の悪さの指標である表面粗度（ $R_a$ ）が約50 Å以上である場合、上層膜との密着性が損なわれて、半導体素子の製造時にクラックや剥離を生ず

るだけでなく、多層配線化で素子全体に構造ひずみを生ずる。したがって、上記の方法で形成された多孔性シリカ薄膜を用いて製造された半導体素子は、実用に適しないことが多い。

このようなわけで、実用的な多層配線構造体、半導体素子などに好適に利用できる絶縁性薄膜であって、機械的強度が改善され、誘電率も低いだけでなく、表面の平滑性にも優れた絶縁性薄膜を開発することが、望まれていた。

#### 発明の概要

このような状況の下で、本発明者らは、多層配線構造体、半導体素子などに好適に利用できるシリカ／有機ポリマー複合体薄膜または多孔性シリカ薄膜であって、機械的強度が改善され、誘電率も低いだけでなく、表面の平滑性にも優れた絶縁性薄膜を開発するために、鋭意研究を重ねた。その結果、そのような薄膜は、

(A) 特定のアルコキシシラン及びその加水分解物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物を含むシリカ前駆体；

(B) 少なくとも1つの有機ポリマー；

(C) 水；

(D) 少なくとも1つのアルコール；及び、場合によっては、

(E) 該成分(A)、(B)、(C)及び(D)の混合物

のための有機溶媒

を包含してなる絶縁性薄膜製造用塗布組成物であって、

該水 (C) の該シリカ前駆体 (A) に対する重量比 (WR) が式  $0.01 < WR < 10$  を満足し、該水 (C) の重量が該アルコール (D) の重量より大きく、

該有機ポリマー (B) が該水 (C) と該アルコール (D) との混合物に不溶の場合には該塗布組成物は成分 (A) 及び (E) のすべてを包含する

ことを特徴とする組成物から得られるということを、意外にも知見した。この知見に基づいて、本発明を完成した。

したがって、本発明の1つの目的は、機械的強度が改善され、誘電率も低だけでなく、表面の平滑性にも優れ、多層配線構造体、半導体素子などに好適に利用できるシリカ/有機ポリマー複合体薄膜または多孔性シリカ薄膜などの絶縁性薄膜を製造するための塗布組成物を提供することである。

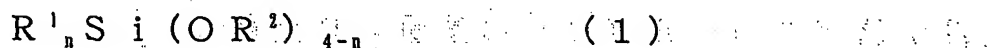
本発明の他の1つの目的は、上記のシリカ/有機ポリマー複合体薄膜又は多孔性シリカ薄膜を製造する方法を提供することである。

本発明の上記およびその他の諸目的、諸特性ならびに諸利益は、以下に述べる詳細な説明および請求範囲の記載から明らかになる。

本発明によれば、

(A) 下記のシリカ前駆体 (A-1) 及び (A-2) からなる群から選ばれる少なくとも1つのシリカ前駆体：

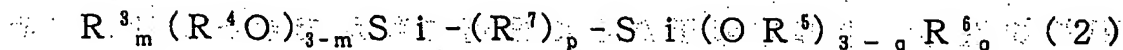
(A-1) 下記式 (1)：



(式中、各  $R^1$  はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6の直鎖状または分岐状アルキル基、ビニル基またはフェニル基を表し、各  $R^2$  はそれぞれ独立に炭素数1～6の直鎖状または分岐状アルキル基を表し、 $n$  は0～3の整数を表す)

で表されるアルコキシシラン及びその加水分解物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物を含むシリカ前駆体、

(A-2) 下記式 (2)：



(式中、各  $R^3$  はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6の直鎖状または分岐状アルキル基、ビニル基またはフェニル基を表し、各  $R^4$  はそれぞれ独立に炭素数1～6の直鎖状または分岐状アルキル基を表し、各  $R^5$  はそれぞれ独立に炭素数1～6の直鎖状または分岐状アルキル基を表し、各  $R^6$  はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6の直鎖状または分岐状アルキル基、ビニル基またはフェニル基を表し、 $R^7$  は酸素原子、フェニレン基または  $-(CH_2)_r-$  で表される基 (ただし、 $r$  は1～6の整数を表す) を表し、 $m$  および  $q$  はそれぞれ独立に0～2の整数を表し、 $p$  は0または1を表す)

で表されるアルコキシシランおよびその加水分解物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物を含むシリカ前駆体；

(B) 少なくとも1つの有機ポリマー；

(C) 水；

(D) 少なくとも1つのアルコール；及び、場合によっては、

(E) 該成分(A)、(B)、(C)及び(D)の混合物のための有機溶媒

を包含してなる絶縁性薄膜製造用塗布組成物であって、

該水(C)の該シリカ前駆体(A)に対する重量比(W<sub>R</sub>)が式  $0.1 < W_R < 1.0$  を満足し、該水(C)の重量が該アルコール(D)の重量より大きく、

該有機ポリマー(B)が該水(C)と該アルコール(D)との混合物に不溶の場合には該塗布組成物は成分(A)～(E)のすべてを包含する

ことを特徴とする組成物が提供される。

本発明の理解を容易にするために、以下、本発明の基本的特徴及び好ましい諸態様を列挙する。

1. (A) 下記のシリカ前駆体(A-1)及び(A-2)からなる群から選ばれる少なくとも1つのシリカ前駆体：



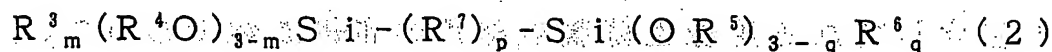
(A-1) 下記式 (1) :



(式中、各  $R^1$  はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状または分岐状アルキル基、ビニル基またはフェニル基を表し、各  $R^2$  はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 の直鎖状または分岐状アルキル基を表し、 $n$  は 0 ~ 3 の整数を表す)

で表されるアルコキシシラン及びその加水分解物からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの化合物を含むシリカ前駆体、

(A-2) 下記式 (2) :



(式中、各  $R^3$  はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状または分岐状アルキル基、ビニル基またはフェニル基を表し、各  $R^4$  はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 の直鎖状または分岐状アルキル基を表し、各  $R^5$  はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 の直鎖状または分岐状アルキル基を表し、各  $R^6$  はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状または分岐状アルキル基、ビニル基またはフェニル基を表し、 $R^7$  は酸素原子、フェニレン基または  $-(CH_2)_r-$  で表される基 (ただし、 $r$  は 1 ~ 6 の整数を表す) を表し、 $m$  および  $q$  はそれぞれ独立に 0 ~ 2 の整数を表し、 $p$  は 0 または 1 を表す)

で表されるアルコキシシランおよびその加水分解物からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの化合物を含むシリカ前駆体；

(B) 少なくとも1つの有機ポリマー；

(C) 水；

(D) 少なくとも1つのアルコール；及び、場合によっては、

(E) 該成分 (A)、(B)、(C) 及び (D) の混合物のための有機溶媒

を包含してなる絶縁性薄膜製造用塗布組成物であって、

該水 (C) の該シリカ前駆体 (A) に対する重量比 (W

R) が式  $0.01 < WR < 10$  を満足し、該水 (C) の重

量が該アルコール (D) の重量より大きく、

該有機ポリマー (B) が該水 (C) と該アルコール (D)

との混合物に不溶の場合には該塗布組成物は成分 (A) へ

(E) のすべてを包含する

ことを特徴とする組成物。

2. 該重量比 (WR) が式  $0.1 < WR < 10$  を満足する

ことを特徴とする、前項 1 に記載の組成物。

3. 該水 (C) の該アルコール (D) に対する重量比が 5 以下であることを特徴とする、前項 1 または 2 に記載の組成物。

4. 該有機ポリマー (B) が、

(B-1) 分子内に少なくとも1つの重合可能な官能基を

有する有機ポリマー；及び

(B-2) 該シリカ前駆体 (A) に対して化学的に不活性な末端基を少なくとも1つ有する有機ポリマーからなる群から選ばれることを特徴とする、前項1～3のいずれかに記載の組成物。

5. 該有機ポリマー (B-2) の該末端基がアルキルエーテル基であることを特徴とする、前項4に記載の組成物。

6. 該有機ポリマー (B) の数平均分子量が200～100万であることを特徴とする、前項1～5のいずれかに記載の組成物。

7. 該有機ポリマー (B) の含有量が、該シリカ前駆体 (A) の全量のゲル化による生成物1重量部に対して、0.01～1.0重量部であることを特徴とする、前項1～6のいずれかに記載の組成物。

8. リン酸を含有することを特徴とする、前項1～7のいずれかに記載の組成物。

9. 該シリカ前駆体 (A) が少なくとも1つのSi-O-P-結合を有することを特徴とする、前項1～8のいずれかに記

載の組成物。

1 0. 前項 1 ～ 9 のいずれかに記載の組成物を基板上に塗布して該基板上に該組成物の薄膜を形成し、そして該薄膜中の該シリカ前駆体 (A) をゲル化することによって得られるシリカ／有機ポリマー複合体薄膜。

1 1. 前項 1 0 のシリカ／有機ポリマー複合体薄膜から該有機ポリマー (B) を除去することによって得られる多孔性シリカ薄膜。

1 2. 複数の絶縁層及びその上に形成された配線を包含し、該絶縁層の少なくとも 1 層が前項 1 0 または 1 1 の薄膜より構成されてなることを特徴とする、多層配線構造体。

1 3. 前項 1 2 の多層配線構造体を包含してなる半導体素子。

1 4. 次の工程：

(1) 前項 1 ～ 9 のいずれかに記載の組成物を基板上に塗布して該基板上に該組成物の薄膜を形成する工程、

(2) 該薄膜を、式  $60^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq T_a$  を満足する温度  $T_1$  において、酸素濃度が 5 体積 % 以下である不活性ガス雰囲気中で加熱して、該シリカ前駆体 (A) をゲル化してシ

リカ／有機ポリマー複合体薄膜を得る工程、ただし、 $T_a$ は、 $40\text{ ml/min}$ の供給速度で不活性ガスを供給し、不活性ガス雰囲気中において $10^\circ\text{C/min}$ の昇温速度で該有機ポリマー（B）を加熱したとき、該有機ポリマー（B）の重量減少が1重量％となる温度を表す、及び

（3）該シリカ／有機ポリマー複合体薄膜を、式

$T_a \leq T_2 \leq 450^\circ\text{C}$ （ただし、 $T_a$ は上で定義した通り）

を満足する温度 $T_2$ において、酸素濃度が5体積％以下

である不活性ガス雰囲気中で加熱して、該シリカ／有機ポリ

マー複合体薄膜から該有機ポリマー（B）を除去する工程

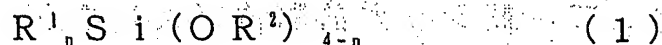
を包含することを特徴とする、多孔性シリカ薄膜の製造方法。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の絶縁性薄膜製造用塗布組成物は、少なくとも1つのシリカ前駆体（A）、少なくとも1つの有機ポリマー（B）、水（C）、少なくとも1つのアルコール（D）を必ず含み、場合によってはさらに有機溶媒（E）を含む。

まず、少なくとも1つのシリカ前駆体（A）について説明する。シリカ前駆体（A）は、下記のシリカ前駆体（A-1）及び（A-2）からなる群から選ばれる少なくとも1つのシリカ前駆体である。

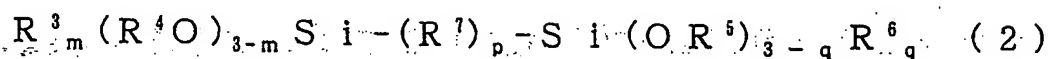
（A-1）下記式（1）：



(式中、各  $R^1$  はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1～6 の直鎖状または分岐状アルキル基、ビニル基またはフェニル基を表し、各  $R^2$  はそれぞれ独立に炭素数 1～6 の直鎖状または分岐状アルキル基を表し、 $n$  は 0～3 の整数を表す)

で表されるアルコキシシラン及びその加水分解物からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの化合物を含むシリカ前駆体。

(A-2) 下記式 (2) :



(式中、各  $R^3$  はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1～6 の直鎖状または分岐状アルキル基、ビニル基またはフェニル基を表し、各  $R^4$  はそれぞれ独立に炭素数 1～6 の直鎖状または分岐状アルキル基を表し、各  $R^5$  はそれぞれ独立に炭素数 1～6 の直鎖状または分岐状アルキル基を表し、各  $R^6$  はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1～6 の直鎖状または分岐状アルキル基、ビニル基またはフェニル基を表し、 $R^7$  は酸素原子、フェニレン基または  $-(CH_2)_r-$  で表される基 (ただし、 $r$  は 1～6 の整数を表す) を表し、 $m$  および  $q$  はそれぞれ独立に 0～2 の整数を表し、 $p$  は 0 または 1 を表す)

で表されるアルコキシシランおよびその加水分解物からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの化合物を含むシリカ前駆体。

上記式 (1) で表されるアルコキシシランについて説明する。式 (1) において  $n$  が 0 である場合、即ち  $Si (OR^2)_4$  を 4 官能性のアルコキシシランと言う。 $n$  が 1 である場合、

即ち  $R^1(S_i)(OR^2)_3$  を 3 官能性のアルコキシシランと言う。  
 $n$  が 2 である場合、即ち  $R^1_2(S_i)(OR^2)_2$  を 2 官能性のアルコキシシランと言う。 $n$  が 3 である場合、即ち  $R^1_3(S_i)(OR^2)$  を 1 官能性のアルコキシシランと言う。

上記式 (1) で表される 4 官能性のアルコキシシランの具体例として、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ ( $n$ -プロポキシ) シラン、テトラ ( $i$ -プロポキシ) シラン、テトラ ( $n$ -ブトキシ) シラン、テトラ-*sec*-ブトキシシラン、テトラ-*tert*-ブトキシシランを挙げる事ができる。

上記式 (1) で表される 3 官能性のアルコキシシランの具体例として、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、メチルトリ- $n$ -プロポキシシラン、メチルトリ-*iso*-プロポキシシラン、メチルトリ- $n$ -ブトキシシラン、メチルトリ-*sec*-ブトキシシラン、メチルトリ-*tert*-ブトキシシラン、エチルトリ- $n$ -プロポキシシラン、エチルトリ-

i s o-プロポキシシラン、エチルトリ-n-ブトキシシラン、  
エチルトリ-s e c-ブトキシシラン、エチルトリ-t e r t-  
ブトキシシラン、n-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、  
n-プロピルトリ-i s o-プロポキシシラン、n-プロピルト  
リ-n-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-s e c-ブトキシ  
シラン、n-プロピルトリ-t e r t-ブトキシシラン、i-プ  
ロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラ  
ン、i-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、i-プロピルト  
リ-i s o-プロポキシシラン、i-プロピルトリ-n-ブトキ  
シシラン、i-プロピルトリ-s e c-ブトキシシラン、i-プ  
ロピルトリ-t e r t-ブトキシシラン、n-ブチルトリメト  
キシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリ  
-n-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-i s o-プロポキシ  
シラン、n-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブチルトリ  
-s e c-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-t e r t-ブトキ  
シシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、s e c-ブチル  
トリメトキシシラン、s e c-ブチル-トリ-n-プロポキシシ  
ラン、s e c-ブチル-トリ-i s o-プロポキシシラン、s e  
c-ブチル-トリ-n-ブトキシシラン、s e c-ブチル-トリ-  
s e c-ブトキシシラン、s e c-ブチル-トリ-t e r t-ブ  
トキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルト  
リエトキシシラン、t-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、  
t-ブチルトリ-i s o-プロポキシシラン、t-ブチルトリ-



n-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、フェニルトリ-n-プロポキシシラン、フェニルトリ-iso-プロポキシシラン、フェニルトリ-n-ブトキシシラン、フェニルトリ-sec-ブトキシシラン、フェニルトリ-tert-ブトキシシランを挙げることができる。

上記式(1)で表される2官能性のアルコキシシランの例として、ケイ素原子上にアルキル基及びフェニル基から選ばれる基を合計2個有するアルコキシシランを挙げることができる。その具体例として、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、エチルフェニルジメトキシシラン、エチルフェニルジエトキシシランを挙げることができる。

上記のアルコキシシランの中で特に好ましいのは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランである。

上記式(1)で表される1官能性のアルコキシシランの例

として、ケイ素原子上に水素原子、アルキル基、ビニル基及びフェニル基から選ばれる基を合計 3 個有するアルコキシシランを挙げることができる。その具体例として、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、フェニルジメチルエトキシシラン、ジフェニルメチルメトキシシラン、ジフェニルメチルエトキシシランを挙げることができる。

上記の 1 官能性のアルコキシシランは、通常、得られるシリカ／有機ポリマー複合体薄膜や多孔性シリカ薄膜を改質するために用いる。含有量は、シリカ前駆体 (A) 中のアルコキシシランの全モル数のうち 80 % 以下となるようにする。80 % を超えるとゲル化しない場合がある。

その他、シリカの架橋密度を上げるために炭素上に複数のトリアルコキシシリル基を有する化合物を混合することも可能である。

上記式 (2) で表されるアルコキシシランについて説明する。上記式 (2) において  $R^4O$  の個数と  $OR^5$  の個数との和、即ち  $6 - m - q$  が  $k$  である場合、そのアルコキシシランを  $k$  官能性のアルコキシシランと言う。たとえば、 $m = q = 2$  の場合、即ち  $R^3_2(R^4O)Si-(R^7)_p-Si(OR^5)R^6_2$  は

2 官能性のアルコキシシランである。  $m=2$ 、 $q=1$  の場合、即ち  $R^3_2(R^4O)_2Si-(R^7)_p-Si(OR^5)_2R^6$  や、 $m=1$ 、 $q=2$  の場合、即ち  $R^3(R^4O)_2Si-(R^7)_p-Si(OR^5)_2R^6$  は 3 官能性のアルコキシシランである。  $m=q=1$  の場合、即ち  $R^3(R^4O)_2Si-(R^7)_p-Si(OR^5)_2R^6$  は 4 官能性のアルコキシシランである。  $m=0$ 、 $q=1$  の場合、即ち  $(R^4O)_3Si-(R^7)_p-Si(OR^5)_2R^6$  や、 $m=1$ 、 $q=0$  の場合、即ち、 $R^3(R^4O)_2Si-(R^7)_p-Si(OR^5)_3$  は 5 官能性のアルコキシシランである。  $m=q=0$  の場合、即ち  $(R^4O)_3Si-(R^7)_p-Si(OR^5)_3$  は 6 官能性のアルコキシシランである。

上記式 (2) において  $p=1$  で  $R^7$  が  $-(CH_2)_r-$  またはフェニレン基である場合のアルコキシシランのうち、2、4 または 6 官能性であるものの具体例として、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリフェノキシシリル)メタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)メタン、ビス(メトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジメチルシリル)メタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(トリメトキシシリル)エタン、ビス(トリエトキシシリル)エタン、ビス(トリフェノキシ

シリル) エタン、ビス (ジメトキシメチルシリル) エタン、  
ビス (ジエトキシメチルシリル) エタン、ビス (ジメトキシ  
フェニルシリル) エタン、ビス (ジエトキシフェニルシリ  
ル) エタン、ビス (メトキシジメチルシリル) エタン、ビス  
(エトキシジメチルシリル) エタン、ビス (メトキシジフェ  
ニルシリル) エタン、ビス (エトキシジフェニルシリル) エ  
タン、1, 3-ビス (トリメトキシシリル) プロパン、1,  
3-ビス (トリエトキシシリル) プロパン、1, 3-ビス (ト  
リフェノキシシリル) プロパン、1, 3-ビス (ジメトキシ  
メチルシリル) プロパン、1, 3-ビス (ジエトキシメチル  
シリル) プロパン、1, 3-ビス (ジメトキシフェニルシリ  
ル) プロパン、1, 3-ビス (ジエトキシフェニルシリル)  
プロパン、1, 3-ビス (メトキシジメチルシリル) プロパ  
ン、1, 3-ビス (エトキシジメチルシリル) プロパン、1,  
3-ビス (メトキシジフェニルシリル) プロパン、1, 3-ビ  
ス (エトキシジフェニルシリル) プロパン、1, 4-ビス  
(トリメトキシシリル) ベンゼン、1, 4-ビス (トリエト  
キシシリル) ベンゼンを挙げる事ができる。

上記式 (2) において  $p = 1$  で  $R^1$  が酸素原子である場合  
のアルコキシシランの具体例として、ヘキサメトキシジシロ  
キサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサフェノキシジ  
シロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-メチ  
ルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-

メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-  
 3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエト  
 キシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメ  
 トキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テ  
 トラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3,  
 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1,  
 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサ  
 ン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシ  
 ロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリメチ  
 ルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリ  
 リフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3,  
 3-トリフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1,  
 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1,  
 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ  
 シ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-  
 ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンを  
 挙げることができる。

上記式(2)において  $p = 0$  である場合のアルコキシジラ  
 ンのうち、2、4または6官能性であるものの具体例として、  
 ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサ  
 フェニキシジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-  
 2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-  
 2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-

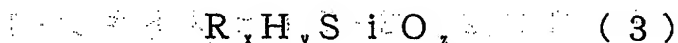
## 23

2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランを挙げることができる。

シリカ前駆体 (A-1) は、アルコキシシラン加水分解物の脱水縮合反応物を含んでいてよい。また、シリカ前駆体 (A-2) も、アルコキシシラン加水分解物の脱水縮合反応物を含んでいてよい。シリカ前駆体 (A) において、アルコキシシラン、その加水分解物、その脱水縮合反応物の割合には特に厳密な制限はなく、脱水縮合反応が大きく進んで縮合物が全体の80%以上にもなるようなゲル化に到達していなければよい。なお、「アルコキシシラン加水分解物」とは、

アルコキシシランの完全加水分解物及び部分加水分解物を意味する。

なお、本発明においてシリカとは、下記式(3)：



(式中、Rは炭素数1～8の直鎖状、分岐上および環状のアルキル基、アリール基を表し、 $0 \leq x < 2$ 、 $0 \leq y < 2$ 、 $0 \leq (x + y) < 2$ 、 $1 < z \leq 2$ である)

で表されたものを主成分とするものを言う。

次に、少なくとも1つの有機ポリマー(B)について説明する。有機ポリマー(B)については特に限定はないが、有機ポリマー(B)は、分子内に少なくとも1つの重合可能な官能基を有する有機ポリマー(B-1)及びシリカ前駆体(A)に対して化学的に不活性な末端基を少なくとも1つ有する有機ポリマー(B-2)からなる群から選ばれることが好ましい。

有機ポリマー(B-1)について説明する。

有機ポリマー(B-1)の具体例としてポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアンハイドライド、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、ポリオレフィン、ポリジエン、ポリビニルエーテル、ポリビニルケト

ン、ポリビニルアミド、ポリビニルアミン、ポリビニルエステル、ポリビニルアルコール、ポリハロゲン化ビニル、ポリハロゲン化ビニリデン、ポリスチレン、ポリシロキサン、ポリスルフィド、ポリスルホン、ポリイミン、ポリイミド、セルロース、およびこれらの誘導体を主たる構成成分とするポリマーを挙げることができる。

さらに、有機ポリマー（B-1）は、上記のポリマーの構成単位であるモノマーどうしの共重合体や、上記のポリマーの構成単位であるモノマーとその他の任意のモノマーとの共重合体であってもよい。

これらの有機ポリマーは、単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

上記のポリマーの中でも好適に用いられるものはポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアンハイドライド、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリビニルアミド、ポリビニルアミン、ポリビニルエステル、ポリビニルアルコール、ポリイミン、ポリイミドを主たる構成成分とするものである。

さらに、本発明の塗布組成物を用いて多孔性シリカ薄膜を製造する場合のことを考慮すると、熱分解温度の低い脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリカーボネー



ト、脂肪族ポリアンハイドライドを主たる構成成分とするものを用いることが特に好ましい。

重合可能な官能基の例として、ビニル基、ビニリデン基、ビニレン基、グリシジル基、アリル基、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、イソシアネート基、アミノ基、イミノ基、ハロゲン基を挙げることができる。

これらの官能基はポリマーの主鎖中にあっても末端にあっても側鎖にあってもよい。またポリマー鎖に直接結合していてもよいし、アルキレン基やエーテル基などのスペーサーを介して結合していてもよい。同一のポリマー分子が1種類の官能基を有していても、2種類以上の官能基を有していてもよい。

上に挙げた官能基の中でも、ビニル基、ビニリデン基、ビニレン基、グリシジル基、アリル基、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基が好適に用いられる。

本発明で好適に用いることができる有機ポリマー（B-1）の基本骨格の具体例を以下に挙げる。ただし、以下の例において、アルキレンとはメチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、イソプロピリデン、1,2-ジメチルエチレン、2,2-ジメチルトリメチレンを指し、アルキルとはC1～C8

のアルキル基およびフェニル基、トリル基、アニシル基などのアリアル基を指し、(メタ)アクリレートとはアクリレートとメタクリレートの両方を指し、ジカルボン酸とは蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの有機酸を指す。

(a) ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールアルキルエーテル(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールビニルエーテル、ポリアルキレングリコールジビニルエーテル、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルビニルエーテル、ポリアルキレングリコールグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルグリシジルエーテルなどに代表される、末端にアクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、グリシジル基などの重合可能な官能基をもつ脂肪族ポリエーテル。

(b) ポリカプロラクトン(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトンビニルエーテル、ポリカプロラクトングリシジルエーテル、ポリカプロラクトンジビニルエステル、ポリカプロラクトングリシジルエステル、ポリカプロラクトンビニルエステル(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトングリシジルエステル(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトンビニルエステルビニルエーテル、ポリカプロラクトングリシジ

ルエステルビニルエーテル、ポリカプロラクトンビニルエステルグリシジルエーテル、ポリカプロラクトングリシジルエステルグリシジルエーテル、などに代表される、片末端あるいは両末端にアクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、グリシジル基等の重合可能な官能基をもつポリカプロラクトン。

(c) ポリカプロラクトントリオールの(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート、ビニルエーテル、ジビニルエーテル、トリビニルエーテル、グリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル、トリグリシジルエーテル。

(d) ジカルボン酸とアルキレングリコールとの重合体であり、片末端あるいは両末端にアクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、グリシジル基などの重合可能な官能基をもつ脂肪族ポリエステル。

(e) 片末端あるいは両末端にアクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、グリシジル基等の重合可能な官能基をもつ脂肪族ポリアルキレンカーボネート。

(f) ジカルボン酸無水物の重合体であり、末端にアクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、グリシジル基等の重合可能な官能基をもつ脂肪族ポリアンhydride。

(g) ポリグリシジル(メタ)アクリレート、ポリアリル(メタ)アクリレート、ポリビニル(メタ)アクリレート等、

側鎖にビニル基、グリシジル基、アリル基等の官能基を有するポリアクリル酸エステルやポリメタクリル酸エステル。

(h) ポリケイ皮酸ビニル、ポリビニルアジドベンザル、エポキシ樹脂など。

本発明の塗布組成物を用いて多孔性シリカ薄膜を製造する場合のことを考慮すると、上記のものの中でも、熱分解温度の低い、上記(a)～(f)に示した脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリカーボネート、脂肪族ポリアンhydライドなどが特に好ましい。

有機ポリマー(B-2)について説明する。

有機ポリマー(B-2)はシリカ前駆体(A)に対して化学的に不活性な末端基を少なくとも1つ有するので、有機ポリマー(B)として有機ポリマー(B-2)を用いた場合、シリカ/有機ポリマー複合体薄膜から有機ポリマーを除去するときの温度をより低くできる。このような不活性末端基の好ましい例として、炭素数1～8の直鎖状、分岐状または環状のアルキルエーテル基、アルキルエステル基およびアルキルアミド基、アルキルカーボネート基を挙げることができる。

有機ポリマー(B-2)の主鎖骨格構造は特に限定されない。有機ポリマー(B-2)の具体例として、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアンhydライド、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリ

ル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、ポリオレフィン、ポリジエン、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、ポリビニルアミド、ポリビニルアミン、ポリビニルエステル、ポリビニルアルコール、ポリハロゲン化ビニル、ポリハロゲン化ビニリデン、ポリスチレン、ポリシロキサン、ポリスルフィド、ポリスルホン、ポリイミン、ポリイミド、セルロース、およびこれらの誘導体を主たる構成成分とするポリマーを挙げることができる。

さらに、これらのポリマーの構成単位であるモノマーどうしの共重合体や、その他の任意のモノマーとの共重合体を用いてもよい。

上記の有機ポリマーは、単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

さらに、本発明の方法によつて本発明の塗布組成物を用いて多孔性シリカ薄膜を製造することを考慮すると、上記の有機ポリマーの中でも、熱分解温度の低い脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリカーボネート、脂肪族ポリアンハイドライドを主たる構成成分とするものを用いることが特に好ましい。

有機ポリマー(B)の主鎖は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記以外の任意の繰り返し単位を有するポリマー鎖を含んでいてもよい。

また、上記の末端基はシリカ前駆体（A）との相溶性が特に良好なので、有機ポリマー（B-2）は分子内により多くのこのような末端基を有することが好ましい。その場合、有機ポリマー（B-2）とシリカ前駆体（A）との相溶性が向上することにより、シリカ／有機ポリマー複合体薄膜の均一性がさらに良好になり、その結果、薄膜の表面の平滑性がさらに向上するので、特に好ましい。

したがって、有機ポリマー（B-2）のポリマー形態としては、分子内により多くの末端基を有することができる分岐ポリマーの方が好ましい。

このような場合、分岐部分はグリセロール、エリスリトール、エリスロース、ペンタエリスリトール、ペンチトール、ペントース、ヘキシトール、ヘキソース、ヘプトースなどに代表される糖鎖に含まれるヒドロキシル基のうちの少なくとも3つと有機ポリマー鎖が結合した構造、及び／又はヒドロキシル酸に含まれるヒドロキシル基とカルボキシル基のうち少なくとも3つと有機ポリマー鎖が結合した構造であることが好ましい。

上記の糖鎖の具体例として、グリセロール、エリスリトール、ソルビトール、マンニトール、キシリトール、スレイトール、マルチトール、アラビトール、ラクチトール、アドニトール、セロビトール、グルコース、フルクトース、スクロース、ラクトース、マンノース、ガラクトース、エリスロー

ス、キシロース、アルロース、リボース、ソルボース、キシロース、アラビノース、イソマルトース、デキストロース、グルコヘプトースを挙げる事ができる。

ヒドロキシル酸の具体例としては、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、グルクロン酸、グルコヘプトン酸、グルコオクタン酸、スレオニン酸、サッカリン酸、ガラクトン酸、ガラクトアル酸、ガラクトツロン酸、グリセリン酸、ヒドロキシコハク酸を挙げる事ができる。

脂肪族ポリエーテルの例として、主鎖がポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリイソブチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリペンタメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリジオキソラン、ポリジオキセパン、さらにポリエチレンポリプロピレングリコールブロックコポリマーなどのアルキレングリコール類を挙げる事ができる。さらに、その少なくとも1つの末端がアルキルエーテル、アルキルエステル、アルキルアミド、アルキルカーボネート、ウレタン、トリアルキルシリルで変性されたものを挙げる事ができる。エーテル、エステル、アミド、カーボネートのグループはポリマー末端の繰り返し単位と直接化学結合していてもいいし、有機基を介して結合していても構わない。

脂肪族ポリエーテルの末端基をエーテル化した例としては、上記アルキレングリコール類の少なくとも1つの末端を例え

ばメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、グリシジルエーテルなどでエーテルとしたものが挙げられる。その特に好ましい具体例として、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリプロピレングリコールジメチルエーテル、ポリイソブチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、ポリエチレングリコールジブチルエーテル、ポリエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレンポリプロピレングリコールジメチルエーテル、グリセリンポリエチレングリコールトリメチルエーテル、ペンタエリスリトールポリエチレングリコールテトラメチルエーテル、ペンチトールポリエチレングリコールペンタメチルエーテル、ソルビトールポリエチレングリコールヘキサメチルエーテルを挙げることができる。

末端にエステル基を持つ脂肪族ポリエーテル類の例としては、上記アルキレングリコール類の少なくとも1つの末端を酢酸エステル、プロピオン酸エステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、安息香酸エステルなどとしたものを挙げることができる。また、アルキレングリコール類の末端をカルボキシメチルエーテル化し、この末端のカルボキシル基をアルキルエステル化したものも好適に用いられる。好ま



しい具体例として、ポリエチレングリコールモノ酢酸エステル、ポリエチレングリコールジ酢酸エステル、ポリプロピレングリコールモノ酢酸エステル、ポリプロピレングリコールジ酢酸エステル、ポリエチレングリコールジ安息香酸エステル、ポリエチレングリコールジアクリル酸エステル、ポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールビスカルボキシメチルエーテルジメチルエステル、ポリプロピレングリコールビスカルボキシメチルエーテルジメチルエステル、グリセリンポリエチレングリコールトリ酢酸エステル、ペンタエリスリトールポリエチレングリコールテトラ酢酸エステル、ペンチトールポリエチレングリコールペンタ酢酸エステル、ソルピトールポリエチレングリコールヘキサ酢酸エステルを挙げることができる。

末端にアミド基を持つ脂肪族ポリエーテル類の例として、上記のアルキレングリコール類の少なくとも1つの末端をカルボキシメチルエーテル化し、そのあとでアミド化する方法によって得られるもの、ヒドロキシ末端をアミノ基変性したあとにアミド化する方法によって得られるものなどを挙げることができる。

好ましい具体例として、ポリエチレングリコールビス（カルボキシメチルエーテルジメチルアミド）、ポリプロピレングリコールビス（カルボキシメチルエーテルジメチルアミ

ド)、ポリエチレングリコールビス(カルボキシメチルエーテルジエチルアミド)、グリセリンポリエチレングリコールトリカルボキシメチルエーテルジメチルアミド、ペンタエリスリトールポリエチレングリコールテトラカルボキシメチルエーテルジメチルアミド、ペンチトールポリエチレングリコールペンタカルボキシメチルエーテルジメチルアミド、ソルビトールポリエチレングリコールヘキサカルボキシメチルエーテルジメチルアミドを挙げることができる。

末端にアルキルカーボネート基を持つ脂肪族ポリエーテル類の例として、上記アルキレングリコール類の少なくとも1つの末端にホルミルエステル基をつける方法によって得られるものが挙げられる。具体例として、ビスメトキシカルボニルオキシポリエチレングリコール、ビスエトキシカルボニルオキシポリエチレングリコール、ビスエトキシカルボニルオキシポリプロピレングリコール、ビス*tert*-ブトキシカルボニルオキシポリエチレングリコールが挙げられる。

さらに末端にウレタン基やトリアルキルシリル基で変性した脂肪族ポリエーテル類も使用することができる。トリアルキルシリル変性したものではトリメチルシリル変性が特に好ましく、これはトリメチルクロロシランやトリメチルクロロシリルアセトアミドまたはヘキサメチルジシラザンなどによって変性できる。

脂肪族ポリエステル類の例としては、ポリグリコシド、ポリ

カプロラクトン、ポリピバロラクトン等のヒドロキシカルボン酸の重縮合物やラクトンの開環重合物、およびポリエチレンオキサレート、ポリエチレンスグシネート、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンセバケート、ポリプロピレンアジペート、ポリオキシジエチレンアジペート等のジカルボン酸とアルキレングリコールとの重縮合物、ならびにエポキシドと酸無水物との開環共重合物であって、該ポリマーの少なくとも一つの末端にアルキルエーテル基、アルキルエステル基、アルキルアミド基、アルキルカーボネート基、ウレタン基さらにはトリアルキルシリル基で変性されたものを挙げることができる。

脂肪族ポリカーボネートの例としては、主鎖部分としてポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、ポリペンタメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート等のポリカーボネートを挙げることができ、該ポリマーの少なくとも1つの末端にアルキルエーテル基、アルキルエステル基、アルキルアミド基、アルキルカーボネート基、ウレタン基さらにはトリアルキルシリル基で変性されたものを挙げることができる。

脂肪族ポリアンハイドライドの例としては、主鎖部分としてポリマロニルオキシド、ポリアジポイルオキシド、ポリピメロイルオキシド、ポリスベロイルオキシド、ポリアゼラオイルオキシド、ポリセバコイルオキシド等のジカルボン酸の

重縮合物をあげることができ、該ポリマーの少なくとも一つの末端にアルキルエーテル基、アルキルエステル基、アルキルアミド基、アルキルカーボネート基、ウレタン基、さらにはトリアルキルシリル基で変性されたものを挙げるができる。

尚、アルキレングリコールとは、炭素数2以上のアルカンの同一炭素原子上に結合していない2個の水素原子を、それぞれ水酸基に置換して得られる2価アルコールを指す。またジカルボン酸とは、蓚酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などのカルボキシル基を2個有する有機酸を指す。

有機ポリマー（B）の特に好ましい例として、熱分解温度が低く、かつ少なくとも1つのシリカ前駆体（A）およびシリカとの相溶性が適度に良好な有機ポリマーを挙げるができる。このような有機ポリマーを用いると、シリカ前駆体（A）と有機ポリマーとの間の相分離状態が制御される。したがって、有機ポリマーがシリカ／有機ポリマー複合体薄膜から除去されて多孔性シリカ薄膜が形成される際、多孔性シリカの孔径が均一となる。したがって、得られる多孔性シリカ薄膜は、表面平滑性がさらに向上するだけでなく、機械強度も高くなる。

このような有機ポリマーの例として、直鎖状または分岐状の2元以上のブロックコポリマーであって、ブロック部が炭

素数 1 ~ 8 の直鎖状および環状のオキシアルキレン基を繰り返し単位とするポリマーであり、該ブロックコポリマー単位をポリマー全体の 60 重量%以上含むものを挙げることができる。

このような有機ポリマーの具体例として、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールポリブチレングリコールのような 2 元ブロックコポリマー、さらにポリエチレングリコールポリプロピレングリコールポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールポリエチレングリコールポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールポリブチレングリコールポリエチレングリコールなどの直鎖状の 3 元ブロックコポリマーが挙げられる。

これらの中で、グリセロール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ペンチトール、ペントース、ヘキシトール、ヘキソース、ヘプトースなどに代表される糖鎖に含まれるヒドロキシル基のうちの少なくとも 3 つと有機ポリマー鎖が結合した構造、及び／又はヒドロキシル酸に含まれるヒドロキシル基とカルボキシル基のうち少なくとも 3 つがブロックコポリマー鎖の結合した構造を有するブロックコポリマーが好ましい。その具体例として、分岐状のグリセロールポリエチレングリコールポリプロピレングリコール、エリスリトールポリエチレングリコールポリプロピレングリコールポリエチレングリコールを挙げることができる。

上記以外の糖鎖の具体例としては、ソルビトール、マンニトール、キシリトール、スレイトール、マルチトール、アラビトール、ラクチトール、アドニトール、セロビトール、グルコース、フルクトース、スクロース、ラクトース、マンノース、ガラクトース、エリスロース、キシロース、アルロース、リボース、ソルボース、キシロース、アラビノース、イソマルトース、デキストロース、グルコヘプトースが挙げられる。

ヒドロキシル酸の具体例としてはクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、グルクロン酸、グルコヘプトン酸、グルコオクタン酸、スレオニン酸、サッカリン酸、ガラクトン酸、ガラクトアル酸、ガラクトツロン酸、グリセリン酸、ヒドロキシコハク酸が挙げられる。

有機ポリマー（B）としてさらに、脂肪族高級アルコールにアルキレンオキシサイドを付加重合させた高級脂肪族／アルキレンオキシサイドコポリマーも使用することが可能である。その具体例として、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシプロピレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシプロピレンステアリルエーテルを挙げることができる。

なお、本発明の組成物において有機ポリマー（B）の代わりに沸点が60℃～450℃の範囲にある揮発性のモノマーを用いても、本発明の組成物と同様の優れた性質を有する組成物が得られる。揮発性のモノマーの沸点が60℃未満である場合、揮発するときに薄膜の密度が大幅に上昇し、比誘電率の十分低い薄膜が得られない。また、沸点が450℃より高い場合、揮発性モノマーが薄膜中に一部残存し、多孔性シリカ薄膜の膜質が低下する。（なお、有機ポリマーに対して定義される後述のTaは、揮発性モノマーに対しても同様に定義できる。）

揮発性モノマーは、単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。揮発性モノマーは有機ポリマー（B）と併用して用いることも可能である。

揮発性モノマーの例として、炭化水素、アルコール、エーテル、ケトン、カルボン酸、エステル、カーボネート、酸無水物、アミン、イミン、イミド、アミド、ウレア、ウレタン、ニトロ化物、シアン化物、ハロゲン化物、シラン、シロキサン、ホスフィン、ホスフィンオキシド、スルフィド、スルホキシド、スルホン、スルホン酸、ゲルマンなどの有機化合物を挙げることができる。好ましい例としては、トリアセチン、トリブチリンなどが挙げられる。

有機ポリマー（B）の数平均分子量は、特に限定されない。数平均分子量は、通常200～100万、好ましくは200

～30万、より好ましくは200～5万である。

数平均分子量が200未満である場合、有機ポリマー（B）がシリカ／有機ポリマー複合体薄膜から除去されるのが速すぎて、所望するような空孔率を持った多孔性シリカ薄膜が得られなくなる傾向がある。数平均分子量が100万を越える場合、有機ポリマー（B）がシリカ／有機ポリマー複合体薄膜から除去される速度が遅すぎて、有機ポリマー（B）が多孔性シリカ薄膜に残存する傾向がある。数平均分子量が200～5万である場合には、短時間に所望するような高い空孔率を持った多孔性シリカ薄膜がきわめて容易に得られる。ここで注目すべきことは、得られる多孔性シリカ薄膜の空孔の大きさは、有機ポリマー（B）の数平均分子量にあまり依存せずに、きわめて小さくかつ均一になる。

本発明において、有機ポリマー（B）の含有量は、シリカ前駆体（A）の全量のゲル化による生成物1重量部に対して、通常0.01～10重量部、好ましくは0.05～5重量部、さらに好ましくは0.5～3重量部である（以下、有機ポリマー（B）のシリカ前駆体（A）の全量のゲル化による生成物に対する重量比を、しばしば「ポリマー比」という）。

ポリマー比が0.01より小さい場合、シリカが多孔化しにくい。また、ポリマー比が10より大きくても、十分な機械強度を有する多孔性シリカ薄膜が得られないことがある。

次に、水（C）及び少なくとも1つのアルコール（D）に



ついて説明する。

水 (C) のシリカ前駆体 (A) に対する重量比 (WR) は、式  $0.01 < WR < 1.0$  を満足しなければならない。WR が 0.01 以下である場合、薄膜の基板上での展延性が悪化する。WR が 1.0 以上である場合、シリカ前駆体 (A) が溶液中から析出し、溶液が不均一になる。

WR は、式  $0.1 < WR < 1.0$  を満足することが好ましい。WR は、式  $0.1 < WR < 5$  を満足することがさらに好ましい。

また、水 (C) の重量はアルコール (D) の重量よりも大きくなければならない。そうでない場合、薄膜表面の平滑性が極端に低下してしまう。水 (C) の重量がアルコール (D) の重量以下である場合、段差計で測定したときの表面粗度は  $300 \text{ \AA}$  にも及び、目視でも表面の凸凹が確認できることがある。

水 (C) の重量はアルコール (D) の重量よりも大きくなければならない理由は次の通りであると推定される。水 (C) の重量がアルコール (D) の重量以下である場合、塗布組成物を基板上に塗布した直後に、アルコール (D) が膜の表面に凝縮されやすくなり、アルコールをリッチ相とするミクロ相分離構造が表面に形成され、さらにこのアルコール相が選択的に揮散されるので、その結果、表面平滑性が悪化する。水 (C) の重量がアルコール (D) の重量よりも大き

いときは、そのようなことが起こらないので、表面平滑性は良好となる。

水（C）のアルコール（D）に対する重量比は5以下であることが好ましい。

アルコール（D）の具体例として、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ベンジルアルコールなどの1価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールやグリセリンなどの多価アルコールを挙げることができる。

次に有機溶媒（E）について説明する。有機ポリマー（B）が水（C）とアルコール（D）との混合物に溶ける場合は、本発明の塗布組成物は有機溶媒（E）を含んでいなくてもよい。水（C）とアルコール（D）との混合物に溶ける有機ポリマーの例として、上記の、熱分解温度の低い脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリカーボネート、脂肪族ポリアンハイドライドを主なる構成成分とするものを挙げることができる。

しかし、有機ポリマー（B）が水（C）とアルコール（D）との混合物に溶けない場合は、塗布組成物は有機溶媒（E）を含んでいなければならない。

有機溶媒（E）の例として、上記のようなアルコールのほかに、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレ

ングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどのエステル類、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-ホルミルモルホリン、N-アセチルモルホリン、N-ホルミルピペリジン、N-アセチルピペリジン、N-ホルミルピロリジン、N-アセチルピロリジン、N, N'-ジホルミルピペラジン、N, N'-ジアセチルピペラジンなどのアミド類、γ-ブチロラクトンなどのラクトン類、テトラメチルウレア、N, N'-ジメチルイミダゾリジノンなどのウレア類などがあげられる。これらは単独で用いてもよいし、2種類以上を併用して用いてもよい。

本発明の塗布組成物は、シリカ前駆体(A)の加水分解・脱水縮合反応を促進するための触媒として機能しうる物質を含んでいることが好ましい。そのような物質の具体例としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、蟻酸、酢酸、蔞酸、マロン酸、マレイン酸及びトルエンスルホン酸などの酸、並びにアンモニア水、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、トリエチルアミン、トリエタフルアミン、ピリジン、ピペリジン及びコリンなどの塩基が挙げられる。

これらの酸、塩基は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、酸、塩基の両者を用いてもよい。

酸触媒の中で、特にリン酸が好ましい。リン酸を用いた場合、塗布組成物の溶液の貯蔵安定性が向上する。また、リン酸を用いると、リン酸がシリカ前駆体(A)と反応し、骨格中にSi-O-P-結合が形成されやすい。

シリカ前駆体(A)は少なくとも1つのSi-O-P-結合を有するとき、得られる多孔性シリカ薄膜の表面平滑性および機械特性が向上するので、好ましい。機械特性が向上するのは、ケイ素原子よりも多くの共有結合が可能なリン原子により、ケイ素酸化物からなるネットワークの架橋密度がさらに上がり、その結果として全体の骨格構造が強化されるからであると推定される。

以下に述べるように、本発明の多孔性シリカ薄膜は、リン原子を構造中に含む場合、半導体素子用の多層配線構造体用の絶縁薄膜として特に有用である。

通常、半導体素子の製造工程において絶縁層を加工するためにフッ素プラズマが用いられる。フッ素プラズマ処理により不揮発性の化学種を生成するような原子が絶縁薄膜中に存在する場合、加工残さとして半導体素子中に残って、素子中の他の材料を汚染したり加工の精度を著しく低下させたりする。このために、絶縁層は通常、ケイ素、酸素、および水素により構成されている。しかし、リン原子はフッ素プラズマ

処理によりガス状の化合物として容易に除去されるので、加工残さとして半導体素子中に残ることはない。したがって、本発明の方法によって得られる多孔性シリカ薄膜がリン原子を構造中に含む場合、加工プロセスに問題は生じない。

その他、所望であれば、たとえば感光性付与のための光触媒発生剤、基板との密着性を高めるための密着性向上剤、長期保存のための安定剤など任意の添加物を、本発明の効果を損なわない範囲で、本発明の塗布組成物に添加することも可能である。

以下、本発明の塗布組成物の製造方法について説明するが、製造方法を限定するものではない。

アルコキシシランの加水分解には水が必要である。アルコキシシランに対する水の添加は、液体のまま、あるいはアルコールや水溶液として加えるのが一般的であるが、水蒸気の形で加えてもかまわない。水の添加を急激に行うと、アルコキシシランの種類によっては加水分解と縮合が速すぎて沈殿を生じる場合があるため、水の添加に十分な時間かける、均一化させるためにアルコールなどの溶媒を共存させる、低温で添加するなどの手法が単独または組み合わせて用いられる。

アルコキシシランの加水分解するための触媒として、酸を用いることができる。酸は、ガス状、液体、固体のいずれの形態でもよいが、取り扱いやすいという点から、液体または

固体である場合が好ましい。固体酸としては、スルホン酸型、カルボン酸型などの陽イオン交換樹脂などを好適に用いることができる。

なお、触媒として塩基を用いることもできるし、酸と塩基の両者を用いて段階的に処理することも可能である。ここで「段階的に処理する」とは、まず酸触媒で処理を施して次に塩基触媒で処理を施すこと、及び、まず塩基触媒で処理を施して次に酸触媒で処理を施すこと、を意味する。

これらの触媒の添加量は、アルコキシシラン 1 モルに対し 1 モル以下、好ましくは 10<sup>-1</sup> モル以下が好ましい。1 モルより多い場合、沈殿物が生成し、均質な多孔性シリカ薄膜が得られ難くなる場合がある。

触媒は、アルコキシシラン中に予め添加しておいてもよいし、水の添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてもよい。

アルコキシシランのアルコキシ基のすべてが加水分解しなくてもよい。1 個のアルコキシ基だけが加水分解されていてもよいし、2 個以上のアルコキシ基が加水分解されていてもよいし、これらの混合物が生成していてもよい。本発明において脱水縮合（しばしば、単に「縮合」という）とは加水分解物のシラノール基が脱水縮合して Si-O-Si 結合を形成することを意味する。この場合、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、一部のシラノール基が縮合したもので

もよいし、縮合の程度が異なっているものの混合物でもよい。

本発明の塗布組成物において、アルコキシシランは1部又は全部が加水分解し、更にその1部が脱水縮合する。本発明の塗布組成物は、通常0～180℃、好ましくは30～150℃、さらに好ましくは30～80℃の温度履歴を経る。

アルコキシシランは、加水分解してシラノールになり、次にシラノール基間の縮合反応によりシロキサン結合を有するオリゴマー状のシリカ前駆体へと生長する。

アルコキシシランの加水分解によってアルコールが副生する。また、その次の縮合反応において水が副生する。

なお、副生するアルコール以外に、アルコールを添加してもよい。

次に、有機ポリマーを添加する。有機ポリマーの添加はアルコキシシランの加水分解直後でもよいが、アルコキシシランがオリゴマー状のシリカ前駆体へと生長した後に添加するのが、次の2つの点で好ましい：

- (1) 塗布液粘度が適度に上がるので、薄膜の保形性が確保でき、膜厚を均一にできる、
- (2) さらにシリカ前駆体がゲル化する場合に、シリカ骨格の形成がマイルドに起こるので、膜収縮が起こりにくい。

なお、副生するアルコール以外に、アルコールを添加してもよい。

次に、水とアルコールの量を調節するために、水とアルコ

ールの一部を除去する。除去する方法の例として、次の3つを挙げることができる：

(1) 水とアルコールとを直接留去する方法、

(2) シリカ前駆体および有機ポリマーに対しては溶解性に乏しく、水およびアルコールに対しては溶解性が良好であるような溶媒；または、シリカ前駆体および有機ポリマーに対しては溶解性が良好で、水およびアルコールに対しては溶解性が乏しいような溶媒を使って、水とアルコールとを抽出する方法、

(3) 薄膜蒸留法。

上記(1)～(3)除去方法の中で、留去と薄膜蒸留法が簡便かつアルコールと水の量を制御しやすいので好適である。留去法や薄膜蒸留法を用いる場合、水およびアルコールの留去は大気圧下でも減圧下でも可能であるが、常圧であると留去温度が一般的に高くなり、留去中にシリカ前駆体が固化する恐れがあるので、減圧下で留去するのが好ましい。留去温度は好ましくは0～100℃、さらに好ましくは20～80℃である。

水とアルコールの量を調節することによって、本発明の組成物が得られる。

上記の方法において、有機ポリマーは水とアルコールの量を調節した後に添加してもよい。また、アルコールの量を調節するために、副生するアルコール以外にアルコールを添加



してもよい。また、水の量を調節するために、副生する水以外に水を添加する方法してもよい。

本発明の塗布組成物を用いて、シリカ／有機ポリマー複合体薄膜、さらに、それから有機ポリマーが除去された多孔性シリカ薄膜を製造することができる。以下、シリカ／有機ポリマー複合体薄膜及び多孔性シリカ薄膜の製造方法について説明するが、製造方法を限定するものではない。シリカ／有機ポリマー複合体薄膜は下記の工程（１）及び（２）を包含する方法によって製造することができ、多孔性シリカ薄膜は下記の工程（１）～（３）を包含する方法によって製造することができる：

- （１）本発明の組成物を基板上に塗布して該基板上に該組成物の薄膜を形成する工程、
- （２）該薄膜中のシリカ前駆体をゲル化することによってシリカ／有機ポリマー複合体薄膜を得る工程、
- （３）該シリカ／有機ポリマー複合体薄膜から有機ポリマーを除去することによって多孔性シリカ薄膜を得る工程。

まず、上記工程（１）について説明する。

薄膜形成は、流延、浸漬、スピコートなどの周知の方法で行うことができるが、半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層の製造に用いるにはスピコートが好適である。薄膜の厚さは塗布組成物の粘度や回転速度を変えることによって $0.1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ の範囲で制御できる。 $100\mu\text{m}$ より厚

いとクラックが発生する場合がある。半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層としては、通常 $0.1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲で用いられる。

基板としてはシリコン、ゲルマニウム等の半導体基板、ガリウム-ヒ素、インジウム-アンチモン等の化合物半導体基板等を用いこともできるし、これらの表面に他の物質の薄膜を形成した上で用いることも可能である。この場合、薄膜としてはアルミニウム、チタン、クロム、ニッケル、銅、銀、タンタル、タングステン、オスミウム、白金、金などの金属の他に、二酸化ケイ素、フッ素化ガラス、リンガラス、ホウ素-リンガラス、ホウケイ酸ガラス、多結晶シリコン、アルミナ、チタニア、ジルコニア、窒化シリコン、窒化チタン、窒化タンタル、窒化ホウ素、水素化シルセスキオキサン等の無機化合物、メチルシルセスキオキサン、アモルファスカーボン、フッ素化アモルファスカーボン、ポリイミド、その他任意の有機ポリマーからなる薄膜を用いることができる。

薄膜の形成に先立ち、上記基板の表面を、あらかじめ密着向上剤で処理してもよい。この場合の密着向上剤としてはいわゆるシランカップリング剤として用いられるものやアルミニウムキレート化合物などを使用することができる。特に好適に用いられるものとして、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシ

ラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジクロロシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムビス(エチルアセトアセテート)モノアセチルアセトネート、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)などが挙げられる。これらの密着向上剤を塗布するにあたっては必要に応じて他の添加物を加えたり、溶媒で希釈して用いてもよい。密着向上剤による処理は公知の方法で行う。

次に上記工程(2)について説明する。

ゲル化は、雰囲気酸素濃度 $[O_2]$ が5体積%以下である不活性ガス雰囲気中で加熱することにより行うのが好ましい。

酸素濃度 $[O_2]$ は、加熱中における雰囲気制御ガスの排気口側で測定した濃度である。用いられる不活性ガスは窒素、

アルゴン及び／又はヘリウムなどである。水蒸気が若干含まれていてもよい。酸素濃度 $[O_2]$ が5体積％を越える場合、最終的に得られる多孔性シリカ薄膜の比誘電率が十分低くならなかったり、研磨に対する耐性が不十分であったりするもので好ましくない。酸素濃度 $[O_2]$ は1体積ppm以上で1体積％以下であることがより好ましく、10体積ppm以上で1体積％以下であることがより好ましい。また、1体積ppmより低い酸素濃度でも所望の多孔性シリカ薄膜は得られるが、1体積ppmより低い酸素濃度を達成することは、非常に困難であるため現実的でない。

シリカ前駆体のゲル化を行う温度を $T_1$ とするとき、 $T_1$ は通常、 $0 \sim 300^\circ\text{C}$ である。 $T_1$ は好ましくは $60 \sim 300^\circ\text{C}$ である。温度が $0^\circ\text{C}$ よりも低い場合、反応速度が小さく、シリカ前駆体が十分ゲル化するのに多大の時間を要する。また、 $300^\circ\text{C}$ よりも高い場合、巨大なボイドが生成しやすく、シリカ／有機ポリマー複合体薄膜の均質性が低下する。

$T_1$ はさらに式  $60^\circ\text{C} \leq T_1 \leq T_a$  を満足することが好ましい。

ここで、 $T_a$ は、 $40\text{ ml/min}$ の供給速度で不活性ガスを供給し、不活性ガス雰囲気中において $10^\circ\text{C/min}$ の昇温速度で有機ポリマーを加熱したとき、有機ポリマーの重量減少が1重量％となる温度を表す。 $T_a$ を測定するために供給される不活性ガスは、ゲル化のための加熱のために供給

される不活性ガスと同じであってもなくてもよい。TGA (thermogravimetric analysis) 法によって測定される。T<sub>a</sub>は有機ポリマーによって定まる温度である。どのような有機ポリマーであっても、T<sub>a</sub>は60℃以上である。

なお、有機ポリマーを複数種混合する場合には混合された有機ポリマーの各々のT<sub>a</sub>のうちもっとも低いT<sub>a</sub>を採用する。

$T_1 \leq T_a$ である場合、ゲル化は容易に起こるだけでなく、かつ有機ポリマーがゲル化過程において実質的に除去されないで、シリカ前駆体と有機ポリマーとの比が一定に保持された状態のシリカ／有機ポリマー複合体薄膜が得られる。その結果、工程(3)において有機ポリマーを除去しても、所望された空孔率を有する多孔性シリカ薄膜が得られる。

これに対し、 $T_a < T_1$ である場合、ゲル化の前に有機ポリマーが除去され、シリカ前駆体の所望しないような収縮が起こってしまうので、工程(3)において得られる多孔性シリカ薄膜は、空孔の少ない、すなわち誘電率の高いものとなる。

また、 $T_1$ が60℃より低い場合、シリカ前駆体のゲル化が十分に進行せず、次の工程(3)において所望するような比誘電率を持った多孔性シリカ薄膜が得られない傾向がある。

ゲル化反応を行う時間は熱処理温度、触媒添加量や溶媒種および量によっても異なるが、通常数分間から数日間の範囲

である。

なお、本発明において「シリカ前駆体をゲル化する」とは、シリカ前駆体を加水分解・脱水縮合反応させることによってシリカ前駆体の縮合率を80%以上にすることを言う。発明の方法で本発明中の塗布組成物の薄膜の中のシリカ前駆体をゲル化すると、薄膜中の水及びアルコールは実質的にすべて除去される。

薄膜中のゲル化物の縮合率は、固体Si-NMR測定装置を用いてハイパワーデカップリング法とMAS法とを併用した方法により算出することができる。この方法では、薄膜を粉末にした試料を、たとえば、米国Brucker社製MSL400に入れ、次の条件でSi-NMR測定をし、下記式によって縮合率を算出する：

パルス幅（45パルス）：5.5（ $\mu$ sec）

繰り返し時間：60（sec）

積算回数：1000回

試料回転数：5000（Hz）。

一例として、アルコキシシランとしてテトラエトキシシラン（TEOS）を用いた場合のシリカ前駆体のゲル化物の縮合率の算出法を説明する。縮合率は次の式で求められる（S. Leonardelli, et al., J. Am. Chem. Soc., 1992年、114、pp. 6412-6418を参照）

$$\text{縮合率 (\%)} = 100 \times (Q_1 + 2Q_2 + 3Q_3 + 4Q_4) / \{4(Q_0 + Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4)\} \quad (4)$$

(式中、 $Q_0$ は上記の装置で原料のTEOSおよびその中のエトキシ基が少なくとも一部加水分解されて水酸基となった化合物に帰属されるシグナルの積分強度を表し、 $Q_1$ はSiの1箇所が隣接のSi原子と酸素原子を介して結合して形成される基に帰属されるシグナルの積分強度を表し、 $Q_2$ はSiの2箇所が隣接のSi原子と酸素原子を介して結合して形成される基に帰属されるシグナルの積分強度を表し、 $Q_3$ はSiの3箇所が隣接のSi原子と酸素原子を介して結合して形成される基に帰属されるシグナルの積分強度を表し、 $Q_4$ はSiの4箇所が隣接のSi原子と酸素原子を介して結合して形成される基に帰属されるシグナルの積分強度を表す)。

なお、工程(2)において、ゲル化を行う前に予備加熱を行い、塗布組成物からなる溶液中に含まれている水、アルコール、または場合によっては溶媒を予め除去すると、薄膜の保形性が向上し、シリカ/有機ポリマー複合体薄膜の表面平滑性が向上するので好ましい。

除去する場合は通常、空気雰囲気下または不活性ガス雰囲気下において、30℃～200℃で10秒～10分間加熱す

る。好ましくは、 $50^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ で10秒～10分間加熱する。

工程(2)で得られたシリカ／有機ポリマー複合体薄膜は機械的強度も改善され、誘電率が低いだけでなく、表面平滑性に優れ、厚膜形成性がある。したがって、このままで配線の絶縁部分として用いることもできるし、薄膜以外の用途、たとえば光学的膜や構造材料、フィルム、コーティング材などとして使用することも可能である。しかし、LSI多層配線用の絶縁薄膜としてさらに誘電率の低い材料を得るために、多孔性シリカ薄膜に変換することが好ましい。

次に上記工程(3)について説明する。

上記工程(2)で得られたシリカ／有機ポリマー複合体薄膜から有機ポリマーを除去することによって多孔性シリカ薄膜が得られる。上記工程(2)においてシリカ前駆体のゲル化反応が十分に進行している場合、シリカ／有機ポリマー複合体薄膜中の有機ポリマーが占有していた領域が、多孔性シリカ薄膜中の空孔としてつぶれずに残る。その結果、空隙率が高く、誘電率の低い多孔性シリカ薄膜を得ることができる。

有機ポリマーを除去する方法としては、加熱、プラズマ処理、溶媒抽出などが挙げられるが、現行の半導体素子製造プロセスにおいて容易に実施可能であるという観点からは、加熱がもっとも好ましい。この場合、加熱温度は用いる有機ポリマーの種類に依存し、薄膜状態で単に蒸散除去されるも



の、有機ポリマー分解を伴って焼成除去されるもの、およびその混合した場合がある。

加熱温度を  $T_2$  としたとき、 $T_2$  は通常  $300 \sim 450^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $350 \sim 400^\circ\text{C}$  の範囲である。 $300^\circ\text{C}$  よりも低い場合、有機ポリマーの除去が不充分で、有機物の不純物が残るため、誘電率の低い多孔性シリカ薄膜が得られない危険がある。また、 $450^\circ\text{C}$  よりも高い温度で加熱する場合、有機ポリマーの除去の点では好ましいが、半導体製造プロセスで用いるのは極めて困難である。

$T_2$  は式  $T_a \leq T_2 \leq 450^\circ\text{C}$  を満足することが好ましい。 $T_2$  が  $T_a$  より低い場合、得られる多孔性シリカ薄膜に不純物が残存する場合があるため、比誘電率が低く研磨に対する耐性の高い多孔性シリカ薄膜が得られにくい。また、 $T_2$  が  $450^\circ\text{C}$  を越える場合、有機ポリマーを除去する上では支障はないが、得られる多孔性シリカ薄膜を半導体素子に用いたときに半導体素子を損傷する危険があるため、好ましくない。

$T_a$  が  $450^\circ\text{C}$  以下である有機ポリマーを用いる。通常のポリマーはこの条件を満足する。

加熱時間は  $10$  秒  $\sim 24$  時間の範囲で行うことが好ましい。

$10$  秒より少ないと有機ポリマーの蒸散や分解が十分進行しないので、得られる多孔性シリカ薄膜に不純物として有機物が残存し、誘電率が低くならない。また、通常、熱分解や蒸

散は2.4時間以内に終了するので、これ以上長時間の加熱はあまり意味をなさない。

加熱は、雰囲気酸素濃度 $[O_2]$ が5体積%以下である不活性ガス雰囲気中で行うのが好ましい。不活性ガスの例として窒素、アルゴン、ヘリウムを挙げることができる。供給する不活性ガスは、工程(2)のゲル化のための加熱のために供給する不活性ガスと同じであってもなくてもよいし、 $T_a$ の測定のために供給する不活性ガスと同じであってもなくてもよい。

また、加熱は空気または酸素ガスを混入させるという酸化性雰囲気下で行うことも可能であるが、この場合には酸化性ガスの濃度を、シリカ前駆体がゲル化する前に有機ポリマーが実質的に分解しないような濃度に制御することが好ましい。また、雰囲気中にアンモニア、水素などを存在させ、シリカ中に残存しているシラノール基を失活させることによって、多孔性シリカ薄膜の吸湿性を低減させ、誘電率の上昇を抑制することもできる。

加熱は、半導体素子製造プロセス中で通常使用される枚葉型縦型炉あるいはホットプレート型の焼成システムを使用することができる。

なお、工程(3)においても、通常、ゲル化は進行する。

シリカ前駆体のゲル化物の縮合率は、通常、工程(2)の終了時で約85%、工程(3)の終了時で約90%である。

得られた多孔性シリカ薄膜をシリル化剤で処理すると、吸水性が抑えられ、さらに誘電率の安定化が可能になるし、また他の物質との接着性を向上させることが可能である。用いることのできるシリル化剤の例としてトリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどのアルコキシシラン類、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、メチルクロロジシラン、トリフェニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、ジフェニルジクロロシランなどのクロロシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N, N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、N-トリメチルシリルアセトアミド、ジメチルトリメチルシリルアミン、ジエチルトリエチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾールなどのシラザン類などが挙げられる。シリル化の方法は塗布、浸漬、蒸気暴露などの方法で行う。

上記の方法で得られるシリカ前駆体/有機ポリマー複合体

薄膜や多孔性シリカ薄膜は、多層配線構造体に用いることができる。即ち、複数の絶縁複数の絶縁層及びその上に形成された配線を包含し、該絶縁層の少なくとも1層が該薄膜より構成されてなることを特徴とする、多層配線構造体を製造することができる。また、該多層配線構造体を包含してなる半導体素子を製造することができる。

以下、該多層配線構造体及び半導体素子の製造例を示す。

先ずシリコン半導体基板上に、素子分離領域およびゲート電極等の半導体素子を形成したのち、例えば $\text{SiH}_4\text{-O}_2$ を用いたCVD法（Chemical Vapour Deposition法）により、全面に酸化シリコン膜を、例えば膜厚500nmで形成する。次いで、全面に金属配線材料を堆積させる。金属配線材料の例としては、アルミニウム、 $\text{Al-Si}$ 等のアルミニウム系合金、銅、銅系合金、タングステン、 $\text{W-Si}$ 等のタングステン系合金、チタニウム、チタニウム化合物等の導電性材料を挙げることができる。配線材料の堆積方法の例としては、スパッタリング法、蒸着法、CVD法等を挙げることができる。

次に全面にレジスト膜を形成し、所定のパターニングを行い、配線層を形成する。パターニングの方法としては、一般的なレジストプロセスおよびエッチングプロセスを用いることができる。続いて、本発明の塗布組成物を塗布、乾燥、焼成させることにより、低誘電率絶縁を、例えば、膜厚500

nmで形成する。成膜装置には、一般的な塗布装置（スピナー等）を用いることができる。スピコート条件は、500rpm（10sec）、3000rpm（60sec）を連続して行い、引き続き、150℃で5分間及び250℃で5分間の焼成をプレートヒーターで行う。最後に、400℃で30分間、窒素雰囲気下でアニール（焼成）を行う。アニールは、例えば、市販の拡散炉を用いて行うことができる。次いで、前記の本発明の多孔性シリカ薄膜上に、酸化シリコン膜（中間層）を、膜厚10nmで形成する。成膜は、例えば、酸化力の弱い $\text{SiH}_4\text{-N}_2\text{O}$ ガスを用い、温度350℃、圧力1kPaという条件で、市販のCVD装置により行うことができる。なお、この中間層は、上層配線層と下層配線層を接続するビアホール形成時のエッチングマスクとして用いるために設けられる。さらに、前記酸化シリコン膜の上に、厚い膜厚の酸化シリコン膜を、例えば、プラズマCVD法により成膜することにより、本発明の半導体装置を製造することができる。酸化シリコン膜の成膜は、例えば、 $\text{TEOS}$ （テトラエトキシシラン）- $\text{O}_2$ ガスを用い、市販の枚葉式プラズマCVD装置を用いて行うことができる。

以上のようにして製造される半導体装置は、配線間の層間絶縁膜に耐熱性を有する低誘電率膜材料を用いているので、配線間の静電容量が著しく低減され、信頼性の高い装置である。

本発明の多孔性シリカ薄膜は、薄膜以外のパルク状の多孔性シリカ体、たとえば光学的膜や触媒担体はじめ断熱材、吸収剤、カラム充填材、ケーシング防止剤、増粘剤、顔料、不透明化剤、セラミック、防煙剤、研磨剤、歯磨剤などとして使用することも可能である。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定を受けるものではない。

実施例及び比較例における測定及び評価は次の方法で行った。

(1) 塗布組成物中における水およびアルコール量、WR  
本発明の塗布組成物 1 ml 中に内部標準としてジメトキシエタン 0.2 g を添加し、日本国島津製作所製ガスクロマトグラフィー GC-7A を用いて該塗布組成物中の水およびエタノールの量を測定した。カラムとして Gas k u r o p a c k 5.6 を用い、温度プログラムは導入 100℃、2 min 保持、昇温速度 10℃/min、最終 200℃、16 min 保持とした。検出器には TCD を用い、別に作成した検量線を用いて内部標準との面積比より水およびエタノールの量を求めた。

シリカ前駆体の重量は、シリカ前駆体の重量を便宜上、仕込みのアルコキシシランの全量がシリカに転化した場合の重量とした。シリカに転化した場合の重量とは、たとえばアルコキシシランとしてテトラメトキシシランを 1 モル使った場合、1 モルの  $\text{SiO}_2$  のシリカに転化するので、その重量は 60.1 g である。複数のアルコキシシランを用いた場合に

は、おのこののモル分率から算出されるシリカの和の重量がシリカに転化した重量である。

このようにして求めた水の重量とシリカ前駆体の重量とから、水のシリカ前駆体に対する重量比（WR）を求めた。

## （２）薄膜の表面平滑性

まず基板の円周方向に約 5 mm 間隔に切り込みを入れ、その切り込みに対して垂直な方向に、米国、S l o a n 社製 D E K T A K 3 型表面粗度測定装置を用いて 7 0 0 0  $\mu$  m 走査し、シリコンウェハー表面に対して水平あわせを行う（測定速度：3.5 秒）。走査した中の 3 0 0 0  $\mu$  m の範囲をとり、その部分における表面粗度（Ra）を下記式（5）より算出した：

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |t(x) - \bar{t}| dx \quad (5)$$

（式中、 $l$  は Ra を算出する範囲（ここでは 3 0 0 0  $\mu$  m）を表し、 $t(x)$  は基板上の位置  $x$  における高さを表し、 $\bar{t}$  は Ra を算出する範囲での  $t(x)$  の平均値を表す）。

薄膜の表面平滑性は表面粗度（Ra）で評価される。

## （３）薄膜の比誘電率

窒化チタン（TiN）を表面に形成したシリコンウェハー



上に薄膜を形成後、この薄膜の上部にSUS製のマスクを通してアルミニウムを蒸着し、直径1.7 mmの電極を作製し、米国ヒューレットパッカード社製Cメーター/CVプロッタ（モデル4280A）を用いて、1 MHzにおける、空気の誘電率に対する比誘電率（ $k$ ）を求めた。

#### （4）有機ポリマーの重量減少率（ $T_a$ の測定）

日本国島津製作所製の熱重量測定装置、モデルTGA-50を用いた。試料は20 mgで、実際のシリカ/有機ポリマー複合体薄膜の製造工程と同一組成のガスを40 ml/minの供給速度で供給し、10°C/minの昇温速度で有機ポリマーを加熱した。得られた温度/重量減少カーブから、有機ポリマーの重量減少が1重量%となる温度 $T_a$ を求めた。

酸素濃度の測定には、日本国東レエンジニアリング社製ジルコニア式酸素系LC-750を用いた。

なお、以下、数平均分子量が500のポリエチレングリコールジメチルエーテルをMM500と略称する。また、数平均分子量が600のポリエチレングリコールジメチルエーテルをMM600と略称する。

また、実施例、比較例の結果を表に示す。

#### 実施例 1

メチルトリエトキシシラン（MTES）14.80 g、テトラエトキシシラン（TEOS）4.80 g、水52.3 g、およ

び水湿潤スルホン酸型陽イオン交換樹脂（日本国三菱化学製アンバーリストRCP-160M）120ml（水92g含有）を混合し、50℃、8時間攪拌して前処理を行い、イオン交換樹脂をろ別することにより、シリカ前駆体、水、エタノールを含む溶液を得た。この溶液79.0gに有機ポリマーとしてMM500の80wt%水溶液267.0gを加えて得られる溶液1057.0gから、ロータリーエバポレーターで50℃、1時間の減圧処理を行うことで、水とエタノールとの混合物477.6gを留去した。得られた溶液579.4gに、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート96.3g、および水30gを加えることで、塗布組成物1572.4gを調製した。この塗布組成物に含まれる水の重量は117.6g、エタノールの重量は46.7gであった。また、該塗布組成物中に含まれる水のシリカ前駆体に対する重量比（WR）は0.6であった。該塗布組成物中に含まれる水のエタノールに対する重量比は2.5であり、水重量>エタノール重量であった。また、ポリマー比は1.0であった。

この塗布組成物を6インチシリコンウェハー上に3ml滴下し、2000rpmにて60秒間回転塗布（塗布温度23℃）することにより、塗布組成物の薄膜を形成した。その後、空气中で120℃にて1分間、薄膜を予備加熱した。窒素雰囲気下（ $[O_2]$ 濃度は100ppm）で200℃にて1時間、薄膜を焼成することにより、シリカ前駆体がゲル化

されたシリカ／有機ポリマー複合体薄膜を得た。このシリカ／有機ポリマー複合体薄膜を同一の窒素雰囲気下（ $[\text{O}_2]$ 濃度は100 ppm）で400℃にて1時間焼成して、多孔性シリカ薄膜を得た。MM500のTaは250℃であった。

得られた多孔性シリカ薄膜の表面粗度は13 Åであり、極めて優れた表面平滑性を有していた。

また、多孔性シリカ薄膜の比誘電率は2.0であり、 $\text{SiO}_2$ の誘電率である4.5を大きく下回っていた。

## 実施例 2

実施例1において、有機ポリマーとして数平均分子量が500のポリエチレングリコールモノメタクリレートを用いたこと以外は実施例1と同様の操作で、塗布組成物1573.1 gを調製した。該塗布組成物に含まれる水の重量は122.4 g、エタノールの重量は42.0 gであり、該塗布組成物中に含まれる水のシリカ前駆体に対する重量比（WR）は0.6であった。該塗布組成物中に含まれる水のエタノールに対する重量比は2.9であり、水重量>エタノール重量であった。

調製した該塗布組成物を450℃で焼成したこと以外は実施例1と同様の操作で、厚さ1.09  $\mu\text{m}$ の多孔性シリカ薄膜を得た。

得られた多孔性シリカ薄膜の表面粗度は20 Åであり、極

めて優れた表面平滑性を有していた。また、多孔性シリカ薄膜の比誘電率は2.1であった。

### 実施例 3

実施例1において、留去後の溶液に添加する水を480 gにしたこと以外は実施例1と同様の操作で、塗布組成物2022.9 gを調製した。この塗布組成物に含まれる水の重量は567.6 g、エタノールの重量は46.8 gであり、該塗布組成物中に含まれる水のシリカ前駆体に対する重量比(WR)は2.7であった。該塗布組成物中に含まれる水のエタノールに対する重量比は12.1であり、水重量>エタノール重量であった。

該塗布組成物を用いて実施例1と同様の操作を行うことにより、厚さ0.92  $\mu\text{m}$ の多孔性シリカ薄膜を得た。

得られた多孔性シリカ薄膜の表面粗度は16 Åであり、極めて優れた表面平滑性を有していた。また、多孔性シリカ薄膜の比誘電率は2.1であった。

### 実施例 4

メチルトリエトキシシラン148.0 g、テトラエトキシシラン480 g、水523 g、MM500の80 wt %水溶液869 g、および水湿潤スルホン酸型陽イオン交換樹脂(日本国三菱化学製アンバーリストRCP-160M)120 ml

(水 92 g 含有) を混合し、50℃、8 時間攪拌して前処理を行い、イオン交換樹脂をろ別することで溶液を調製した。調製した溶液 1060.1 g から実施例 1 と同様の操作で塗布組成物 1572.1 g を調製した。この塗布組成物に含まれる水の重量は 119.0 g、エタノールの重量は 45.3 g であり、該塗布組成物中に含まれる水のシリカ前駆体に対する重量比 (WR) は 0.6 であった。該塗布組成物中に含まれる水のエタノールに対する重量比は 2.6 であり、水重量 > エタノール重量であった。

該塗布組成物を用いて実施例 1 と同様の操作を行うことにより、厚さ 0.99  $\mu\text{m}$  の多孔性シリカ薄膜を得た。

得られた多孔性シリカ薄膜の表面粗度は 13 Å であり、極めて優れた表面平滑性を有していた。また、多孔性シリカ薄膜の比誘電率は 2.0 であり、 $\text{SiO}_2$  の誘電率である 4.5 を大きく下回っていた。

#### 実施例 5

メチルトリエトキシシラン 1480 g、テトラエトキシシラン 480 g、水 523 g、および水湿润スルホン酸型陽イオン交換樹脂 (日本国三菱化学製アンバーリスト RCP-160 M) 120 ml (水 92 g 含有) を混合し、50℃、8 時間攪拌して前処理を行い、イオン交換樹脂をろ別した。ろ別した溶液 791 g に有機ポリマーとして、MM500 の 80 w

10%水溶液267.0gを加えた溶液1057.0gに、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート963g、エタノール475.0gおよび水1784.0gを加えることで、塗布組成物4279.0gを調製した。該塗布組成物に含まれる水の重量は1899.4g、エタノールの重量は951.2gであり、該塗布組成物中に含まれる水のシリカ前駆体に対する重量比(WR)は8.9であった。該塗布組成物中に含まれる水のエタノールに対する重量比は2.0であり、水重量>エタノール重量であった。

該塗布組成物を用いて実施例1と同様の操作を行うことにより、厚さ0.42 $\mu$ mの多孔性シリカ薄膜を得た。得られた多孔性シリカ薄膜の表面粗度は20Åであり、極めて優れた表面平滑性を有していた。また、多孔性シリカ薄膜の比誘電率は2.1であった。

#### 実施例6

実施例5において、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート963gを添加した後、水を700.1g、エタノールを160.0gにしたこと以外は実施例5と同様の操作を行うことにより、塗布組成物2880.0gを調製した。該塗布組成物に含まれる水の重量は998.2g、エタノールの重量は449.3gであり、該塗布組成物中に含まれる水のシリカ前駆体に対する重量比(WR)は4.7であった。

該塗布組成物中に含まれる水のエタノールに対する重量比は2.2であり、水重量>エタノール重量であった。

該塗布組成物を用いて実施例1と同様の操作を行うことにより、厚さ0.49  $\mu\text{m}$ の多孔性シリカ薄膜を得た。

得られた多孔性シリカ薄膜の表面粗度は25 Åであり、極めて優れた表面平滑性を有していた。また、多孔性シリカ薄膜の比誘電率は2.1であった。

#### 比較例 1

実施例1において水およびエタノールを留去しないこと以外は実施例1と同様の操作を行うことにより、塗布組成物20.49 gを調製した。この塗布組成物に含まれる水の重量は16.23 g、エタノールの重量は43.16 gであり、該塗布組成物中に含まれる水のシリカ前駆体に対する重量比(WR)は0.8であった。該塗布組成物中に含まれる水のエタノールに対する重量比は0.4であり、水重量<エタノール重量であった。

該塗布組成物を用いて実施例1と同様の操作を行うことにより、厚さ0.87  $\mu\text{m}$ の多孔性シリカ薄膜を得た。

得られた多孔性シリカ薄膜の表面粗度は357 Åもあり、凹凸が放射状の縞として目視でも確認できた。また、多孔性シリカ薄膜の比誘電率は2.2であった。

## 比較例 2

実施例 1 において、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート 963 g、および水 3200 g を加えることで、塗布組成物を調製しようとしたが、塗布溶液が白濁してしまい、塗布できなかった。

## 実施例 7

メチルトリエトキシシラン 1480 g、テトラエトキシシラン 480 g、水 615 g、および 85% リン酸水溶液 5.7 g を混合し、50℃、8 時間攪拌して前処理を行った。この溶液の 100 g に有機ポリマーとして MM 600 の 80 wt% 水溶液 33.8 g を加えた溶液 133.8 g から、ロータリーエバポレーターで 50℃、1 時間の減圧処理を行うことで、水およびエタノール混合物 68.8 g を留去した。得られた溶液 65.0 g に、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート 162 g、および水 13.3 g、およびエタノール 4.6 g を加えることで、塗布組成物 244.9 g を調製した。この塗布組成物に含まれる水の重量は 16.6 g、エタノールの重量は 10.0 g であり、該塗布組成物に含まれる水のシリカ前駆体に対する重量比 (WR) は 0.6 であった。該塗布組成物に含まれる水のエタノールに対する重量比は 1.7 であり、水重量 > エタノール重量であった。

該塗布組成物を用いて実施例 1 と同様の操作を行うことに



より、厚さ  $0.64 \mu\text{m}$  の多孔性シリカ薄膜を得た。プロピレングリコールメチルエーテルアセテートの  $T_g$  は  $25.5^\circ\text{C}$  であった。

得られた多孔性シリカ薄膜の表面粗度は  $12 \text{ \AA}$  であり、極めて優れた表面平滑性を有していた。また、多孔性シリカ薄膜の比誘電率は  $2.0$  であり、 $\text{SiO}_2$  の誘電率である  $4.5$  を大きく下回っていた。

#### 実施例 8

実施例 7 において、有機ポリマーとして数平均分子量が  $400$  のポリエチレングリコールジアセテートを用いた以外は実施例 7 と同様の操作で、塗布組成物  $244.0 \text{ g}$  を調製した。該塗布組成物に含まれる水の重量は  $16.6 \text{ g}$ 、エタノールの重量は  $10.0 \text{ g}$  であり、該塗布組成物中に含まれる水のシリカ前駆体に対する重量比 (WR) は  $0.6$  であった。該塗布組成物中に含まれる水のエタノールに対する重量比は  $1.7$  であり、水重量  $>$  エタノール重量であった。

該塗布組成物を用いて実施例 5 と同様の操作を行うことにより、厚さ  $0.61 \mu\text{m}$  の多孔性シリカ薄膜を得た。

得られた多孔性シリカ薄膜の表面粗度は  $20 \text{ \AA}$  であり、極めて優れた表面平滑性を有していた。また、多孔性シリカ薄膜の比誘電率は  $2.1$  であった。

## 実施例 9

実施例 7 において、200℃加熱中の装置の排気部における酸素濃度を500 ppmに制御すること以外は実施例 7 と同様の操作を行うことにより、厚さ0.61  $\mu$ mの多孔性シリカ薄膜を得た。同一雰囲気下におけるMM500のTaは240℃であった。

得られた多孔性シリカ薄膜の表面粗度は14 Åであり、極めて優れた表面平滑性を有していた。また、多孔性シリカ薄膜の比誘電率は2.0であった。

## 実施例 10

実施例 9 において、200℃加熱中の装置の排気部における酸素濃度を100 ppmに制御すること以外は、実施例 7 と同様の操作を行うことにより、厚さ0.65  $\mu$ mの多孔性シリカ薄膜を得た。同一雰囲気下におけるMM500のTaは250℃であった。

得られた多孔性シリカ薄膜の表面粗度は13 Åであり、極めて優れた表面平滑性を有していた。また、多孔性シリカ薄膜の比誘電率は2.0であった。

## 実施例 11

実施例 7 においての窒素雰囲気200℃にて1時間を、窒素雰囲気150℃にて1時間に変えたこと以外は実施例 7 と

同様の操作を行うことにより、厚さ $0.64\mu\text{m}$ の多孔性シリカ塗膜を得た。

得られた多孔性シリカ薄膜の表面粗度は $11\text{\AA}$ であり、極めて優れた表面平滑性を有していた。また、多孔性シリカ薄膜の比誘電率は $2.0$ であった。

#### 実施例 12

実施例 7 において調製した該塗布組成物を、塗布温度を $23^{\circ}\text{C}$ から $30^{\circ}\text{C}$ に変更したこと以外は実施例 7 と同様の操作を行うことにより、厚さ $0.55\mu\text{m}$ の多孔性シリカ塗膜を得た。

得られた多孔性シリカ薄膜の表面粗度は $17\text{\AA}$ であり、極めて優れた表面平滑性を有していた。また、多孔性シリカ薄膜の比誘電率は $2.1$ であった。

#### 実施例 13

実施例 7 において調製した該塗布組成物を、塗布回転数を $2000\text{rpm}$ から $3000\text{rpm}$ に変更する以外は、実施例 7 と同様の操作で加熱して厚さ $0.45\mu\text{m}$ の多孔性シリカ塗膜を得た。

得られた多孔性シリカ薄膜の表面粗度は $20\text{\AA}$ であり、極めて優れた表面平滑性を有していた。また、多孔性シリカ薄膜の比誘電率は $2.1$ であった。

## 比較例 3

実施例 7において、窒素雰囲気下 200℃にて 1 時間加熱中の装置の排気部における酸素濃度が 6000 ppm であったこと以外、実施例 7と同様の操作を行うことにより、厚さ 0.60  $\mu\text{m}$  の多孔性シリカ薄膜を得た。

得られた多孔性シリカ薄膜の表面粗度は 680 Å であり、表面平滑性は極めて悪かった。また、多孔性シリカ薄膜の比誘電率は 2.8 であった。

## 実施例 14

メチルトリエトキシシラン 91.8 g、テトラエトキシシラン 107.3 g、水 64.9 g、および 85%リン酸水溶液 0.6 g を混合し、50℃、6 時間攪拌して前処理を行った。この溶液のうち 100.0 g に有機ポリマーとして MM 600 の 80 wt% 水溶液 31.0 g を加えた溶液 131.8 g から、ロータリーエバポレーターで 50℃、1 時間の減圧処理を行うことで、水およびエタノール混合物 63.8 g を留去した。得られた溶液 67.2 g に、プロピレングリコールメチルエーテルアセート 119.8 g、および水 6.3 g を加えることにより、塗布組成物を調製した。この塗布組成物に含ま

れる水の重量は13.1 g、エタノールの重量は8.1 gであり、該塗布組成物中に含まれる水のシリカ前駆体に対する重量比(WR)は0.5であった。該塗布組成物中に含まれる水のエタノールに対する重量比は1.6であり、水重量>エタノール重量であった。

該塗布組成物を用いて実施例1と同様の操作を行うことにより、厚さ0.90  $\mu\text{m}$ の多孔性シリカ薄膜を得た。

得られた多孔性シリカ薄膜の表面粗度は20 Åであり、極めて優れた表面平滑性を有していた。また、多孔性シリカ薄膜の比誘電率は2.1であり、 $\text{SiO}_2$ の誘電率である4.5を大きく下回っていた。

#### 実施例 15

実施例14でメチルトリエトキシシラン128.0 g、テトラエトキシシラン64.4 gを加えること以外は実施例14と同様の操作を行うことにより、WRが0.5で、水のエタノールに対する重量比が1.6である塗布組成物を得た。

該塗布組成物を用いて実施例1と同様の操作を行うことにより、厚さ0.91  $\mu\text{m}$ の多孔性シリカ薄膜を得た。

得られた多孔性シリカ薄膜の表面粗度は17 Åであり、極めて優れた表面平滑性を有していた。また、多孔性シリカ薄膜の比誘電率は2.1であった。

## 実施例 16

実施例 14 でメチルトリエトキシシラン 36.7 g、テトラエトキシシラン 171.7 g を加えること以外は実施例 14 と同様の操作を行うことにより、WR が 0.5 で、水のエタノールに対する重量比が 1.6 である塗布組成物を得た。該塗布組成物を用いて実施例 1 と同様の操作を行うことにより、WR が 0.5 で、水のエタノールに対する重量比が 1.6 である塗布組成物を得た。該塗布組成物を用いて実施例 1 と同様の操作を行うことにより、厚さ  $0.93 \mu\text{m}$  の多孔性シリカ薄膜を得た。

得られた多孔性シリカ薄膜の表面粗度は  $25 \text{ \AA}$  であり、極めて優れた表面平滑性を有していた。また、多孔性シリカ薄膜の比誘電率は 2.3 であった。

## 実施例 17

実施例 14 でメチルトリエトキシシラン 183.6 g、メチルトリエトキシシラン 183.6 g を加えること以外は実施例 14 と同様の操作を行うことにより、WR が 0.6 で、水のエタノールに対する重量比が 1.6 である塗布組成物を得た。該塗布組成物を用いて実施例 1 と同様の操作を行うことにより、WR が 0.6 で、水のエタノールに対する重量比が 1.6 である塗布組成物を得た。該塗布組成物を用いて実施例 1 と同様の操作を行うことにより、厚さ  $0.89 \mu\text{m}$  の

多孔性シリカ薄膜を得た。

得られた多孔性シリカ薄膜の表面粗度は  $15 \text{ \AA}$  であり、極めて優れた表面平滑性を有していた。また、多孔性シリカ薄膜の比誘電率は  $2.0$  であった。

#### 実施例 18

実施例 7 において水の添加量を  $58.0 \text{ g}$ 、エタノールの添加量を  $24.0 \text{ g}$  にしたこと以外は実施例 5 と同様の操作を行うことにより、塗布組成物  $309.0 \text{ g}$  を調製した。この塗布組成物に含まれる水の重量は  $62.1 \text{ g}$ 、エタノールの重量は  $28.3 \text{ g}$  であり、該塗布組成物中に含まれる水のシリカ前駆体に対する重量比 (WR) は  $2.3$  であった。該塗布組成物中に含まれる水のエタノールに対する重量比は  $2.2$  であり、水重量  $>$  エタノール重量であった。

該塗布組成物を用いて実施例 1 と同様の操作を行うことにより、厚さ  $0.64 \mu\text{m}$  の多孔性シリカ薄膜を得た。

得られた多孔性シリカ薄膜の表面粗度は  $13 \text{ \AA}$  であり、極めて優れた表面平滑性を有していた。また、多孔性シリカ薄膜の比誘電率は  $2.0$  であり、 $\text{SiO}_2$  の誘電率である  $4.5$  を大きく下回っていた。

#### 実施例 19

実施例 7 において、塗布組成物を塗布して薄膜を形成後、

120℃にて1分間予備加熱、窒素雰囲気下200℃にて1時間焼成して、膜厚が0.70μmのシリカ／有機ポリマー複合体薄膜を得た。

得られたシリカ／有機ポリマー複合体薄膜の表面粗度は13Åであり、極めて優れた表面平滑性を有していた。また、シリカ／有機ポリマー複合体薄膜の比誘電率は2.3であり、SiO<sub>2</sub>の誘電率である4.5を大きく下回っていた。

#### 実施例 20

実施例7において、有機ポリマーとして数平均分子量が600のグリセリンポリエチレングリコールトリメチルエーテルを用いたこと以外は実施例7と同様の操作を行うことにより、塗布組成物244.0gを調製した。該塗布組成物に含まれる水の重量は16.9g、エタノールの重量は10.2gであり、該塗布組成物中に含まれる水のシリカ前駆体に対する重量比(WR)は0.6であった。該塗布組成物中に含まれる水のエタノールに対する重量比は1.6であり、水重量>エタノール重量であった。

該塗布組成物を用いて実施例7と同様の操作を行うことにより、厚さ0.61μmの多孔性シリカ薄膜を得た。

得られた多孔性シリカ薄膜の表面粗度は12Åであり、極めて優れた表面平滑性を有していた。また、多孔性シリカ薄膜の比誘電率は2.0であった。



## 実施例 2 1

実施例 7 において、有機ポリマーとして数平均分子量が 600 のグリセリンポリエチレングリコールトリアセテートを用いたこと以外は実施例 7 と同様の操作を行うことにより、塗布組成物 244.0 g を調製した。該塗布組成物に含まれる水の重量は 16.0 g、エタノールの重量は 9.5 g であり、該塗布組成物中に含まれる水のシリカ前駆体に対する重量比 (WR) は 0.6 であった。該塗布組成物中に含まれる水のエタノールに対する重量比は 1.7 であり、水重量 > エタノール重量であった。

該塗布組成物を用いて実施例 7 と同様の操作を行うことにより、厚さ 0.63  $\mu\text{m}$  の多孔性シリカ薄膜を得た。

得られた多孔性シリカ薄膜の表面粗度は 13 Å であり、極めて優れた表面平滑性を有していた。また、多孔性シリカ薄膜の比誘電率は 2.0 であった。

## 実施例 2 2

メチルトリエトキシシラン 1480 g、テトラエトキシシラン 480 g、水 615 g、および 85% リン酸水溶液 5.7 g を混合し、50℃、8 時間攪拌して前処理を行った。この溶液のうち 100 g に有機ポリマーとして MM600 の 80 wt.% 水溶液 16.9 g を加えた溶液から、ロータリー

エバポレーターで50℃、1時間の減圧処理を行うことで、水およびエタノール混合物65.4gを留去した。得られた溶液65.0gに、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート16.2g、および水13.3g、およびエタノール4.6gを加えることで、本発明の塗布組成物231.4gを調製した。この塗布組成物に含まれる水の重量は17.2g、エタノールの重量は10.1gであり、該塗布組成物に含まれる水のシリカ前駆体に対する重量比(WR)は0.6であった。該塗布組成物に含まれる水のエタノールに対する重量比は1.7であり、水重量>エタノール重量であった。ポリマー比は0.5であった。

該塗布組成物を用いて実施例1と同様の操作を行うことにより、厚さ0.58 $\mu$ mの多孔性シリカ薄膜を得た。

得られた多孔性シリカ薄膜の表面粗度は15Åであり、極めて優れた表面平滑性を有していた。また、多孔性シリカ薄膜の比誘電率は2.3であり、SiO<sub>2</sub>の誘電率である4.5を大きく下回っていた。

#### 実施例2-3

実施例2-2でMM-600の80wt%水溶液を50.7g加え、ロータリーエバポレーターで50℃、1時間の減圧処理を行うことで、水およびエタノール混合物72.2gを留去すること以外は実施例2-2と同様の操作を行うことにより、

塗布組成物を調製した。該塗布組成物中に含まれる水の量は 16.7 g、エタノールの量は 10.0 g、水のシリカ前駆体に対する重量比 (WR) は 0.6、水のエタノールに対する重量比は 1.7 であり、水重量 > エタノール重量であった。ポリマー比は 1.5 であった。

該塗布組成物を用いて実施例 1 と同様の操作を行うことにより、厚さ 0.77  $\mu\text{m}$  の多孔性シリカ薄膜を得た。

得られた多孔性シリカ薄膜の表面粗度は 1.5 Å であり、極めて優れた表面平滑性を有していた。また、多孔性シリカ薄膜の比誘電率は 1.7 であり、 $\text{SiO}_2$  の誘電率である 4.5 を大きく下回っていた。

#### 実施例 2.4

実施例 2.2 で MM 600 の 80 wt % 水溶液を 67.6 g 加え、ロータリーエバポレーターで 50°C、1 時間の減圧処理を行うことで、水およびエタノール混合物 75.6 g を留去すること以外は実施例 2.2 と同様の操作を行うことにより、塗布組成物を調製した。該塗布組成物中に含まれる水の量は 16.2 g、エタノールの量は 9.8 g、水のシリカ前駆体に対する重量比 (WR) は 0.6、水のエタノールに対する重量比は 1.7 であり、水重量 > エタノール重量であった。ポリマー比は 2.0 であった。

該塗布組成物を用いて実施例 1 と同様の操作を行うことに

より、厚さ  $0.88\ \mu\text{m}$  の多孔性シリカ薄膜を得た。

得られた多孔性シリカ薄膜の表面粗度は  $1.5\ \text{\AA}$  であり、極めて優れた表面平滑性を有していた。また、多孔性シリカ薄膜の比誘電率は  $1.5$  であり、 $\text{SiO}_2$  の誘電率である  $4.5$  を大きく下回っていた。

#### 実施例 2.5

実施例 7 において薄膜蒸留装置（日本国東京理科機器製 F-70）を用い、流量  $5\ \text{リットル}/\text{min}$ 、圧力  $50\ \text{Torr}$ 、ジャケット温度  $50\ ^\circ\text{C}$ 、回転数  $800\ \text{rpm}$  の条件で水およびエタノールを留去した以外、実施例 7 と同様の操作で塗布組成物を調製した。該塗布組成物に含まれる水の重量は  $16.5\ \text{g}$ 、エタノールの重量は  $10.2\ \text{g}$  で該組成物に含まれる水のシリカ前駆体に対する重量比（W/R）は、 $0.6$  であった。該塗布組成物に含まれる水のエタノールに対する重量比は  $1.6$  であり、水重量  $>$  エタノール重量であった。

調製した塗布組成物を実施例 1 と同様の操作を行うことにより、 $0.62\ \mu\text{m}$  の多孔性シリカ薄膜を得た。

得られた多孔性シリカ薄膜の表面粗度は  $1.2\ \text{\AA}$  であり、極めて優れた表面平滑性を有していた。また、多孔性シリカ薄膜の比誘電率は  $2.0$  であった。

#### 実施例 2.6

実施例 7 において限外濾過膜を用いた濾過装置（日本国旭化成株式会社製 P S 4 0 0 1）を用い、流量 0.5 リットル / m i n で 1 時間の循環を行い、水およびエタノールを留去した以外、実施例 7 と同様の操作で塗布組成物を調製した。該塗布組成物に含まれる水の重量は 16.6 g、エタノールの重量は 10.5 g で該組成物に含まれる水のシリカ前駆体に対する重量比（W R）は、0.6 であった。該塗布組成物に含まれる水のエタノールに対する重量比は 1.6 であり、水重量 > エタノール重量であった。

調製した塗布組成物を実施例 1 と同様の操作を行うことにより、0.62  $\mu$  m の多孔性シリカ薄膜を得た。

得られた多孔性シリカ薄膜の表面粗度は 1.3 Å であり、極めて優れた表面平滑性を有していた。また、多孔性シリカ薄膜の比誘電率は 2.0 であった。

表

	製造条件					塗布液組成		成膜条件
	アルコキシシラン	モル比	触媒	ポリマー	ポリマー比	水/ シリカ (WR)	水/ アルコール	塗布、焼成条件
実施例 1	MTES/TEOS	7.8/2.2	イオン交換樹脂	MM500	1.0	0.6	2.5	塗布温度 23℃、 塗布回転数 2000 焼成条件：200℃/ /窒素雰囲気
実施例 2	MTES/TEOS	7.8/2.2	イオン交換樹脂	ポリエチレングリコールモノメタクリレート	1.0	0.6	2.9	200℃/450℃
実施例 3	MTES/TEOS	7.8/2.2	イオン交換樹脂	MM500	1.0	2.7	12.1	実施例 1 と同
実施例 4	MTES/TEOS	7.8/2.2	イオン交換樹脂	MM500	1.0	0.6	2.6	実施例 1 と同
実施例 5	MTES/TEOS	7.8/2.2	イオン交換樹脂	MM500	1.0	8.9	2.0	実施例 1 と同
実施例 6	MTES/TEOS	7.8/2.2	イオン交換樹脂	MM500	1.0	4.7	2.1	実施例 1 と同
比較例 1	MTES/TEOS	7.8/2.2	イオン交換樹脂	MM500	1.0	0.8	0.4	実施例 1 と同
比較例 2	MTES/TEOS	7.8/2.2	イオン交換樹脂	MM500	1.0	ゲル化		-
実施例 7	MTES/TEOS	7.8/2.2	リン酸	MM600	1.0	0.6	1.7	実施例 1 と同
実施例 8	MTES/TEOS	7.8/2.2	リン酸	ポリエチレングリコールジアセテート	1.0	0.6	1.7	実施例 1 と同
実施例 9	MTES/TEOS	7.8/2.2	リン酸	MM600	1.0	0.6	1.7	酸素濃度 500
実施例 10	MTES/TEOS	7.8/2.2	リン酸	MM600	1.0	0.6	1.7	酸素濃度 100
実施例 11	MTES/TEOS	7.8/2.2	リン酸	MM600	1.0	0.6	1.7	150℃/400℃
実施例 12	MTES/TEOS	7.8/2.2	リン酸	MM600	1.0	0.6	1.7	塗布温度 30
実施例 13	MTES/TEOS	7.8/2.2	リン酸	MM600	1.0	0.6	1.7	塗布回転数 30
比較例 3	MTES/TEOS	7.8/2.2	リン酸	MM600	1.0	0.6	1.7	酸素濃度 600
実施例 14	MTES/TEOS	5.0/5.0	リン酸	MM600	1.0	0.5	1.6	実施例 1 と同
実施例 15	MTES/TEOS	7.0/3.0	リン酸	MM600	1.0	0.5	1.6	実施例 1 と同
実施例 16	MTES/TEOS	2.0/8.0	リン酸	MM600	1.0	0.5	1.6	実施例 1 と同
実施例 17	MTES/TEOS	10/0.0	リン酸	MM600	1.0	0.6	1.6	実施例 1 と同
実施例 18	MTES/TEOS	7.8/2.2	リン酸	MM600	1.0	2.3	2.2	実施例 1 と同
実施例 19	MTES/TEOS	7.8/2.2	リン酸	MM600	1.0	0.6	1.7	200℃焼成
実施例 20	MTES/TEOS	7.8/2.2	リン酸	グリセリンポリエチレングリコールトリメチルエーテル	1.0	0.6	1.7	実施例 1 と同

実施例 21	MTES/TEOS	7.8/2.2	リン酸	グリセリンポリエチレン グリコールトリアセー ト	1.0	0.6	1.7	実施例 1 と同
実施例 22	MTES/TEOS	7.8/2.2	リン酸	MM600	0.5	0.6	1.7	実施例 1 と同
実施例 23	MTES/TEOS	7.8/2.2	リン酸	MM600	1.5	0.6	1.7	実施例 1 と同
実施例 24	MTES/TEOS	7.8/2.2	リン酸	MM600	2.0	0.6	1.7	実施例 1 と同
実施例 25	MTES/TEOS	7.8/2.2	リン酸	MM600	1.0	0.6	1.6	実施例 1 と同
実施例 26	MTES/TEOS	7.8/2.2	リン酸	MM600	1.0	0.6	1.6	実施例 1 と同

## 産業上の利用可能性

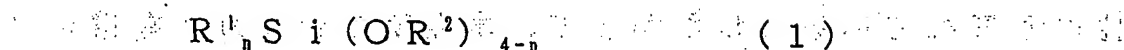
本発明の絶縁薄膜製造用の塗布組成物から得られるシリカ／有機ポリマー複合体薄膜及び多孔性シリカ薄膜は、機械的強度が改善され、絶縁性であって誘電率が低く、表面の平滑性にも優れている。したがって、本発明のシリカ／有機ポリマー複合体薄膜及び多孔性シリカ薄膜を用いて、優れた多層配線構造体、半導体素子などを提供することができる。



## 請 求 の 範 囲

1. (A) 下記のシリカ前駆体 (A-1) 及び (A-2) からなる群から選ばれる少なくとも1つのシリカ前駆体:

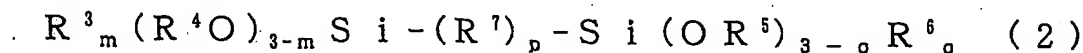
(A-1) 下記式 (1):



(式中、各  $R^1$  はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状または分岐状アルキル基、ビニル基またはフェニル基を表し、各  $R^2$  はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 の直鎖状または分岐状アルキル基を表し、 $n$  は 0 ~ 3 の整数を表す)

で表されるアルコキシシラン及びその加水分解物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物を含むシリカ前駆体、

(A-2) 下記式 (2):



(式中、各  $R^3$  はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状または分岐状アルキル基、ビニル基またはフェニル基を表し、各  $R^4$  はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 の直鎖状または分岐状アルキル基を表し、各  $R^5$  はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 の直鎖状または分岐状アルキル基を表し、各  $R^6$  はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状または分岐状アルキル基、ビニル基またはフェニル基を表し、 $R^7$  は酸素原子、フェニレン基または  $-(CH_2)_r-$  で表される基 (ただし、 $r$  は 1 ~ 6 の整数を表す) を表し、 $m$  および  $q$  はそれぞれ

れ独立に 0 ~ 2 の整数を表し、p は 0 または 1 を表す)  
で表されるアルコキシシランおよびその加水分解物からなる  
群から選ばれる少なくとも 1 つの化合物を含むシリカ前駆  
体；

(B) 少なくとも 1 つの有機ポリマー；

(C) 水；

(D) 少なくとも 1 つのアルコール；及び、場合によっては、

(E) 該成分 (A)、(B)、(C) 及び (D) の混合物  
のための有機溶媒

を包含してなる絶縁性薄膜製造用塗布組成物であって、

該水 (C) の該シリカ前駆体 (A) に対する重量比 (W  
R) が式  $0.01 < WR < 1.0$  を満足し、該水 (C) の重  
量が該アルコール (D) の重量より大きく、

該有機ポリマー (B) が該水 (C) と該アルコール (D)  
との混合物に不溶の場合には該塗布組成物は成分 (A) ~  
(E) のすべてを包含する

ことを特徴とする組成物。

2. 該重量比 (WR) が式  $0.1 < WR < 1.0$  を満足する  
ことを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

3. 該水 (C) の該アルコール (D) に対する重量比が 5 以

下であることを特徴とする、請求項1または2に記載の組成物。

4. 該有機ポリマー（B）が、

（B-1）分子内に少なくとも1つの重合可能な官能基を有する有機ポリマー；及び

（B-2）該シリカ前駆体（A）に対して化学的に不活性な末端基を少なくとも1つ有する有機ポリマーからなる群から選ばれることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

5. 該有機ポリマー（B-2）の該末端基がアルキルエーテル基であることを特徴とする、請求項4に記載の組成物。

6. 該有機ポリマー（B）の数平均分子量が200～100万であることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の組成物。

7. 該有機ポリマー（B）の含有量が、該シリカ前駆体

（A）の全量のゲル化による生成物1重量部に対して、0.

01～10重量部であることを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の組成物。

8. リン酸を含有することを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の組成物。

9. 該シリカ前駆体(A)が少なくとも1つのSi-O-P-結合を有することを特徴とする、請求項1～8のいずれかに記載の組成物。

10. 請求項1～9のいずれかに記載の組成物を基板上に塗布して該基板上に該組成物の薄膜を形成し、そして該薄膜中の該シリカ前駆体(A)をゲル化することによって得られるシリカ／有機ポリマー複合体薄膜。

11. 請求項10のシリカ／有機ポリマー複合体薄膜から該有機ポリマー(B)を除去することによって得られる多孔性シリカ薄膜。

12. 複数の絶縁層及びその上に形成された配線を包含し、該絶縁層の少なくとも1層が請求項10または11の薄膜より構成されてなることを特徴とする、多層配線構造体。

13. 請求項12の多層配線構造体を包含してなる半導体素子。

## 14. 次の工程：

(1) 請求項1～9のいずれかに記載の組成物を基板上に塗布して該基板上に該組成物の薄膜を形成する工程、

(2) 該薄膜を、式  $60^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq T_a$  を満足する温度  $T_1$  において、酸素濃度が5体積%以下である不活性ガス雰囲気中で加熱して、該シリカ前駆体(A)をゲル化してシリカ/有機ポリマー複合体薄膜を得る工程、ただし、 $T_a$ は、 $4.0\text{ ml/min}$ の供給速度で不活性ガスを供給し、不活性ガス雰囲気中において $1.0^{\circ}\text{C/min}$ の昇温速度で該有機ポリマー(B)を加熱したとき、該有機ポリマー(B)の重量減少が1重量%となる温度を表す、及び

(3) 該シリカ/有機ポリマー複合体薄膜を、式  $T_a \leq T_2 \leq 450^{\circ}\text{C}$  (ただし、 $T_a$ は上で定義した通り) を満足する温度  $T_2$  において、酸素濃度が5体積%以下である不活性ガス雰囲気中で加熱して、該シリカ/有機ポリマー複合体薄膜から該有機ポリマー(B)を除去する工程を包含することを特徴とする、多孔性シリカ薄膜の製造方法。